

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-277720

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

(51)Int.Cl.

C08G 63/183

C08K 3/00

C08K 5/00

C08L 67/02

C08L101/00

(21)Application number : 2004-046187

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 23.02.2004

(72)Inventor : YAMAMOTO MASANORI
KAMISAKA TAKAHIRO
TAJIRI TOSHIYUKI
SHOJI HIDEKAZU

(30)Priority

Priority number : 2003053428

Priority date : 28.02.2003

Priority country : JP

(54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE AND POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polybutylene terephthalate (PBT) excellent in color, resistance to hydrolysis, heat stability, transparency, and moldability, decreased in foreign matter, and capable of suitably used for a film, a monofilament, a fiber, an electrical and electronic part, an automotive part, etc., and to provide a composition of the same.

SOLUTION: This PBT contains titanium of which the amount is not more than 80 ppm as titanium atom, and has a carboxy end group concentration of 6.0-17.0 $\mu\text{eq/g}$ and an intrinsic viscosity of 0.65-0.87 dL/g. The PBT composition resistant to the hydrolysis contains the PBT (A) in an amount of 100 pts.wt., an epoxy compound (B) in an amount of 0.01-20 pts.wt., and a reinforcing filler (C) in an amount of 0-200 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2004-277720(P2004-277720A)
(43)【公開日】平成16年10月7日(2004. 10. 7)
(54)【発明の名称】ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート組成物
(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/183
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 67/02
C08L101/00

【FI】

C08G 63/183
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 67/02
C08L101/00

【審査請求】未請求

【請求項の数】12

【出願形態】OL

【全頁数】50

(21)【出願番号】特願2004-46187(P2004-46187)

(22)【出願日】平成16年2月23日(2004. 2. 23)

(31)【優先権主張番号】特願2003-53428(P2003-53428)

(32)【優先日】平成15年2月28日(2003. 2. 28)

(33)【優先権主張国】日本国(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000005968

【氏名又は名称】三菱化学株式会社

【住所又は居所】東京都港区芝五丁目33番8号

(74)【代理人】

【識別番号】100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】岡田 数彦

(72)【発明者】

【氏名】山本 正規

【住所又は居所】三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】上坂 貴洋

【住所又は居所】三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】田尻 敏之

【住所又は居所】神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(72)【発明者】

【氏名】庄司 英和

【住所又は居所】神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内
【テーマコード(参考)】

4J002
4J029

【Fターム(参考)】

4J002 BC115 BD123 BG044 BG085 CD022 CD052 CD082 CD125 CF071 CG035 CH075 CL003 CM045 DA016 DA066 DJ016
4J029 AA03 AB02 AD01 AD02 AD10 AE01 BA05 CB06A JA091 JA111 JC751 JF321 JF37 KC03 KC05 KC06 KD09 KE03
要約

(57)【要約】

【課題】色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物の低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート(PBT)及びその組成物を提供する。

【解決手段】チタンを含有し且つその量がチタン原子として80ppm以下であり、末端カルボキシル基濃度が6.0～17.0 $\mu\text{eq/g}$ 、固有粘度が0.65～0.83dL/gであるPBT及びその組成物。

【選択図】なし

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタンを含有し且つその量がチタン原子として80ppm以下であり、末端カルボキシル基濃度が6～17 $\mu\text{eq/g}$ 、固有粘度が0.65～0.83dL/gであることを特徴とするポリブチレンテレフタレート。

【請求項2】

チタンを含有し且つその量がチタン原子として50ppm以下である請求項1に記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項3】

末端メトキシカルボニル基濃度が0.5 $\mu\text{eq/g}$ 以下である請求項1又は2に記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項4】

示差走査熱量計で降温速度20°C/minにて測定した降温結晶化温度が170～190°Cである請求項1～3の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項5】

末端ビニル基濃度が0.1～10 $\mu\text{eq/g}$ である請求項1～4の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項6】

フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比3/2)20mLにポリブチレンテレフタレート2.7gを溶解させて測定した際の溶液ヘイズが10%以下である請求項1～5の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項7】

不活性ガス雰囲気下に245°Cで40分間熱処理した際の加水分解反応を除く末端カルボキシル基濃度の上昇が0.1～30 $\mu\text{eq/g}$ である請求項1～6の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項8】

5 μm 以上の異物が50個/10gポリマー以下である請求項1～7の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート。

【請求項9】

請求項1～8の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、エポキシ化合物

(B)0.01～20重量部、強化充填剤(C)0～200重量部を含有することを特徴とする耐加水分解性ポリブチレンテレフタレート組成物。

【請求項10】

請求項1～8の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、エポキシ化合物(B)0.01～20重量部および耐衝撃改良材(D)0.5～40重量部および強化充填剤(C)0～200重量部を含有することを特徴とする耐衝撃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

【請求項11】

請求項1～8の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)3～50重量部、アンチモン化合物(F)1～30重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部および強化充填材(C)0～200重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

【請求項12】

請求項1～8の何れかに記載のポリブチレンテレフタレート(A)50～95重量部とポリフェニレンエーテル樹脂(H)5～50重量部の合計100重量部に対し、相溶化剤(I)0.05～10重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物(J)2～45重量部、強化充填材(C)0～200重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部、シアヌル酸メラミン(K)0～45重量部および硼酸金属塩(L)0～50重量部を含有することを特徴とする非ハロゲン難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート組成物に関し、詳しくは、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物が低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及び当該ポリブチレンテレフタレートを含有し且つ各種機能を有するポリブチレンテレフタレート組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリエステル樹脂の中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートは、成形加工の容易さ、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、保香性、その他の物理的、化学的特性に優れていることから、自動車部品、電気・電子部品、精密機器部品などの射出成型品に広く使用されている。近年は、その優れた性質を活かし、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの分野でも広く使用されるようになってきた。

【0003】

一般に、ポリエステルは末端カルボキシル基濃度が高いほど耐加水分解性が悪化することが知られており(例えば非特許文献1)、ポリブチレンテレフタレートにおいても、末端カルボキシル基濃度が高いほど湿熱下での加水分解反応速度が大きく、加水分解による分子量低下、ひいては機械的物性などの低下を招くことが大きな問題である。

【0004】

上記の問題を解決するため、溶融重合で得られたポリブチレンテレフタレートを一旦固化させ、その融点以下の温度で固相重合させることによって、末端カルボキシル基濃度を低減させることが広く行われている(例えば特許文献1参照)。

【0005】

ところが、溶融重合の後に固相重合を行うことは、工程が増えることを意味し、それによる操作の煩雑さ、生産性の悪化などの点で問題がある。

【0006】

また、通常の溶融成形はポリブチレンテレフタレートの融点以上で行われるため、従来のポリブチレン

テレフタレートでは、固相重合によって末端カルボキシル基濃度を低減させても、成型時に再び末端カルボキシル基濃度の上昇が起こり、成形後の製品になった時点では、固相重合の効果が小さくなってしまいう問題がある。

【0007】

一方、特に、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの用途では、異物、ヘイズ、着色などによって商品価値が大きく左右されるため、これらの低減や改良が強く求められている。ポリブチレンテレフタレートにおける異物やヘイズは、一般的にヤケや目ヤニと呼ばれる樹脂の劣化物の他、触媒として添加する金属化合物の失活物質や凝集物質が原因と考えられている。

【0008】

そこで、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールを連続的にエステル化する反応を2段階に分け、第1段階のエステル化反応では有機スズ化合物のみを添加し、第2段階のエステル化反応で有機チタン化合物を添加し、触媒由来の異物やヘイズを低減する方法が提案されている(例えば特許文献2参照)。

【0009】

ところが、上記の方法によってもポリブチレンテレフタレート中に残存する触媒または触媒残渣のため、異物やヘイズの低減効果は、限定的であり、これら金属化合物によるポリマー色調の悪化や耐熱性の悪化を招くという問題がある(特許文献2参照)。また、前述した熔融時の末端カルボキシル基濃度の上昇は、残存触媒によって加速されるため、結果的に耐加水分解性の悪化を招くという欠点もある。

【0010】

【非特許文献1】飽和ポリエステル樹脂ハンドブック(1989年12月22日、日刊工業新聞社発行、第192～193頁)

【特許文献1】特開平9-316183号公報

【特許文献2】特開平10-330468号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物の低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及び当該ポリブチレンテレフタレートを含有し且つ各種機能を有するポリブチレンテレフタレート組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、チタン触媒および原料を特定の態様で供給してエステル化反応を行うならば、驚くべきことに、チタン触媒の利用効率が高められて、末端カルボキシル基濃度および固有粘度が特定範囲である新規なポリブチレンテレフタレートが得られ、これにより、上記の課題を容易に解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

【0013】

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その第1の要旨は、チタンを含有し且つその量がチタン原子として80ppm以下であり、末端カルボキシル基濃度が6～17 $\mu\text{eq/g}$ 、固有粘度が0.65～0.83dL/gであることを特徴とするポリブチレンテレフタレートに存する。

【0014】

本発明の第2の要旨は、ポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、エポキシ化合物(B)0.01～20重量部および強化充填剤(C)0～200重量部を含有することを特徴とする耐加水分解性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

【0015】

本発明の第3の要旨は、第1の要旨に係るポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、エポキシ化合物(B)0.01～20重量部、耐衝撃改良材(D)0.5～40重量部および強化充填剤(C)0～200重量部を含有することを特徴とする耐衝撃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

【0016】

本発明の第4の要旨は、第1の要旨に係るポリブチレンテレフタレート(A)100重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)3～50重量部、アンチモン化合物(F)1～30重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部および強化充填材(C)0～200重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

【0017】

本発明の第5の要旨は、第1の要旨に係るポリブチレンテレフタレート(A)50～95重量部とポリフェニレンエーテル樹脂(H)5～50重量部の合計100重量部に対し、相溶化剤(I)0.05～10重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物(J)2～45重量部、強化充填材(C)0～200重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部、シアヌル酸メラミン(K)0～45重量部および硼酸金属塩(L)0～50重量部を含有することを特徴とする非ハロゲン難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れ、しかも、異物の低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るポリブチレンテレフタレート及びその組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

<ポリブチレンテレフタレート>

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略記する)とは、テレフタル酸単位および1,4-ブタンジオール単位がエステル結合した構造を有し、ジカルボン酸単位の50モル%以上がテレフタル酸単位から成り、ジオール単位の50モル%以上が1,4-ブタンジオール単位から成る高分子を言う。全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上であり、全ジオール単位中の1,4-ブタンジオール単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。テレフタル酸単位または1,4-ブタンジオール単位が50モル%より少ない場合は、PBTの結晶化速度が低下し、成形性の悪化を招く。

【0020】

本発明において、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分には特に制限はなく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることが出来る。これらのジカルボン酸成分は、ジカルボン酸として、または、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料として、ポリマー骨格に導入できる。

【0021】

本発明において、1,4-ブタンジオール以外のジオール成分には特に制限はなく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサレンジオール、1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサレンジオール、1,4-シクロヘキサレンジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等の芳香族ジオール等を挙げることが出来る。

【0022】

本発明においては、更に、乳酸、グリコール酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、

ターブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分などを共重合成分として使用することが出来る。

【0023】

本発明のPBTは、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸(又はテレフタル酸ジアルキル)とのエステル化反応(又はエステル交換反応)の際に触媒としてチタン触媒を使用して得られる。

【0024】

チタン触媒としては、通常、チタン化合物が使用され、その具体例としては、酸化チタン、四塩化チタン等の無機チタン化合物、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等が挙げられる。これらの中ではテトラアルキルチタネートが好ましく、その中ではテトラブチルチタネートが好ましい。

【0025】

チタンの他に、スズが触媒として使用されていてもよい。スズは、通常、スズ化合物として使用され、その具体例としては、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などが挙げられる。

【0026】

また、チタンの他に、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物の他、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、正燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、ポリ燐酸、それらのエステルや金属塩などの燐化合物、水酸化ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの反応助剤を使用してもよい。

【0027】

前記の触媒や反応助剤は、エステル化反応(又はエステル交換反応)が複数の槽からなる場合は分割添加してもよく、また、続く重縮合反応の段階で追添加してもよい。

【0028】

本発明のPBTは、チタンを含有し且つその量がチタン原子として80ppm以下であることを特徴とする。上記の値はPBTに対する原子の重量比である。

【0029】

本発明において、上記のチタン含有量の下限は、通常1ppm、好ましくは3ppm、更に好ましくは5ppm、特に好ましくは8ppm、一層好ましくは15ppmである。チタン含有量の上限は、好ましくは70ppm、更に好ましくは50ppm、特に好ましくは40ppm、一層好ましくは33ppmである。チタンの含有量が80ppmより多い場合は、色調、耐加水分解性、透明性、成形性などが悪化し、しかも、異物も増加する傾向にあり、1ppmより少ない場合は重合性が悪化することがある。

【0030】

本発明においては、前述の通り、チタン触媒と共にスズ触媒を使用することが出来る。一般的に、スズ触媒は、チタン触媒に比べて触媒能が低いため、チタン触媒に比べ添加量を多くする必要がある。しかしながら、スズ触媒の使用量が多過ぎると色調の悪化を招き、しかも、スズは毒性もある。従って、スズ触媒の使用量は、通常100ppm以下、好ましくは50ppm以下、更に好ましくは20ppm以下であり、最も好ましい態様はスズ触媒を使用しないことである。チタン原子などの含有量は、湿式灰化などの方法でポリマー中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Induced Coupled Plasma (ICP)等の方法を使用して測定することが出来る。

【0031】

本発明のPBTの固有粘度は、0.65~0.83dL/gであることが必要であり、好ましくは0.68~0.80dL/g、更に好ましくは0.68~0.75dL/gである。固有粘度が0.65dL/g未満の場合は成

形品の機械的強度が不十分となり、 0.83dL/g を超える場合は溶融粘度が高くなり、流動性が悪化して、成形性が悪化するだけでなく、色調が悪化し、後述する末端ビニル基も上昇する傾向にある。上記の固有粘度は、フェノール／テトラクロルエタン(重量比1／1)の混合溶媒を使用し、 30°C で測定した値である。

【0032】

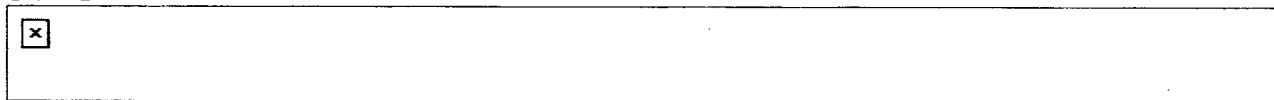
本発明のPBTの末端カルボキシル基濃度は、 $6\sim 17\mu\text{eq/g}$ であることが必要であり、好ましくは $6\sim 12\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは $6\sim 10\mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは $7\sim 9\mu\text{eq/g}$ とされる。末端カルボキシル基濃度が高すぎる場合はPBTの耐加水分解性が悪化し、低すぎる場合は、コンパウンド時にエポキシ基等の官能基を有する反応性添加剤や相溶化剤、グラスファイバー等の表面処理剤との反応性が低下し、強度や他樹脂との相溶性などが低下する傾向にある。

【0033】

また、PBTの末端カルボキシル基濃度を下げても、混練時や成型時の熱により上昇すると、結果的に製品の耐加水分解性を悪化させるだけでなく、テトラヒドロフラン等のガスの発生を招く。従って、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に 245°C で40分間熱処理した際の加水分解反応を除く末端カルボキシル基濃度の上昇は、通常 $0.1\sim 30\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは $2\sim 8\mu\text{eq/g}$ とするのがよい。一般的には、触媒物質の含有量が低い方が、また、分子量が高い方が、熱を加えた際の末端カルボキシル基濃度の上昇が小さい傾向にある。

【0034】

上記の評価法において温度と時間を規定したのは、温度が低すぎたり時間が短すぎたりすると末端カルボキシル基濃度の上昇の速度が小さすぎ、逆の場合は大きすぎて評価が不正確になるためである。また、極端に高い温度で評価すると、末端カルボキシル基が生成する以外の副反応が併発し、評価が不正確になることも理由の一つである。該熱処理条件では、PBTに含まれる水分が引き起こす加水分解反応以外の反応による数平均分子量の低下は無視することが可能であり、加水分解反応による末端カルボキシル基濃度の上昇分は、熱処理前後の末端水酸基濃度の上昇分とほぼ同じと見做すことが出来るため、混練時や成型時に問題となる加水分解反応以外の熱分解反応による末端カルボキシル基濃度の上昇分は以下の式(I)で求めることが出来る。

【0035】**【数1】****【0036】**

ここで、 $\Delta\text{AV(d)}$ は熱分解反応による末端カルボキシル基濃度の変化量、 $\Delta\text{AV(t)}$ は熱処理前後の末端カルボキシル基濃度の全変化量、 $\Delta\text{AV(h)}$ は加水分解反応による末端カルボキシル基濃度の変化量、 ΔOH は熱処理前後の末端水酸基濃度の変化量を表す。

【0037】

熱分解反応評価の信頼性の観点からは、加水分解反応が少ない方が好ましいため、熱処理に用いるPBTの含水量は、通常300ppm以下が推奨される。熱処理前後の末端水酸基濃度は、 $^1\text{H-NMR}$ によって定量することが出来る。

【0038】

PBTの末端カルボキシル基濃度は、PBTを有機溶媒などに溶解し、水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ溶液を使用して滴定することにより求めることが出来る。

【0039】

また、本発明のPBTの末端ビニル基濃度は、通常 $0.1\sim 10\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは $0.5\sim 5\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは $1\sim 4\mu\text{eq/g}$ とされる。末端ビニル基濃度が高すぎる場合は、色調悪化や固相重合性悪化の原因となる。生産性を低下させることなく、分子量の大きいPBTや触媒濃度の低いPBTを製造せんとした場合、一般的には重合温度を上げたり、反応時間を長くしたりすることが求められるため、末端ビニル基濃度は上昇する傾向にある。末端ビニル基濃度は、重クロロホルム／ヘキサフ

ルオロイソプロパノール＝7／3(体積比)にPBTを溶解させ、 ^1H -NMRを測定することによって定量することが出来る。

【0040】

PBTの末端には、水酸基、カルボキシル基、ビニル基の他に、原料由来のメキシカルボニル基が残存していることがあり、特に、テレフタル酸ジメチルを原料とする場合には多く残存することがある。ところで、メキシカルボニル末端は、固相重合、混練、成型などによる熱により、メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸を発生し、特に、食品用途に使用される場合には、これらの毒性が問題になる。また、蟻酸は金属製の成形機器や真空関連機器などを痛める。そこで、本発明における末端メキシカルボニル基濃度は、通常 $0.5\mu\text{eq/g}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{eq/g}$ 以下、更に好ましくは $0.2\mu\text{eq/g}$ 以下、特に好ましくは $0.1\mu\text{eq/g}$ 以下とされる。

【0041】

上記の各末端基濃度は、重クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝7／3(体積比)の混合溶媒にPBTを溶解させ、 ^1H -NMRを測定することによって定量することが出来る。この際、溶媒シグナルとの重なりを防ぐため、重ピリジン等の塩基性成分などを極少量添加してもよい。

【0042】

本発明のPBTの降温結晶化温度は、通常 $170\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $170\sim 190^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $172\sim 185^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $175\sim 180^\circ\text{C}$ とされる。本発明における降温結晶化温度とは、示差走査熱量計を使用して樹脂が溶融した状態から降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した際に現れる結晶化による発熱ピークの温度である。降温結晶化温度は、結晶化速度と対応し、降温結晶化温度が高いほど結晶化速度が速いため、射出成形に際して冷却時間を短縮し、生産性を高めることが出来る。降温結晶化温度が低い場合は、射出成形に際して結晶化に時間が掛かり、射出成形後の冷却時間を長くせざるを得なくなり、成形サイクルが伸びて生産性が低下する傾向にある。

【0043】

本発明のPBTの溶液ヘイズは、特に制限されないが、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒(重量比3／2)20mLにPBT2.7gを溶解させて測定した際の溶液ヘイズとして、通常10%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下とされる。溶液ヘイズが高い場合は、透明性が悪化し、異物も増加する傾向があるため、フィルム、モノフィラメント、繊維など、特に透明性が要求される用途においては、商品価値を著しく落とす。溶液ヘイズは、触媒含有量が多かったり、触媒の失活が大きい場合に上昇する傾向がある。

【0044】

また、本発明のPBT中に含まれる長さ $5\mu\text{m}$ 以上の異物は、通常60個／10gポリマー以下とされる。特に、フィルム、モノフィラメント等の原料PBT樹脂中の異物が製品品質を大きく左右する用途においては、好ましくは50個以下、更に好ましくは40個以下、特に好ましくは30個以下とされる。

【0045】

上記の異物量は、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム＝2／3(体積比)の混合溶媒にPBT10gを20重量%の濃度で溶解させ、孔径 $5\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターで濾過した後、当該混合溶媒で十分洗浄し、フィルター上に残った異物量(数)を光学顕微鏡で観察して計数する方法で求めることが出来る。

【0046】

次に、本発明のPBTの製造方法について説明する。PBTの製造方法は、原料面から、ジカルボン酸を主原料として使用するいわゆる直接重合法と、ジカルボン酸ジアルキルを主原料として使用するエステル交換法とに大別される。前者は初期のエステル化反応で水が生成し、後者は初期のエステル交換反応でアルコールが生成するという違いがある。

【0047】

また、PBTの製造方法は、原料供給またはポリマーの払い出し形態から回分法と連続法に大別される。初期のエステル化反応またはエステル交換反応を連続操作で行って、それに続く重縮合を回分操作で行ったり、逆に、初期のエステル化反応またはエステル交換反応を回分操作で行って、それに続く重縮合を連続操作で行う方法もある。

【0048】

本発明においては、原料の入手安定性、留出物の処理の容易さ、原料原単位の高さ、本発明による

改良効果という観点から、直接重合法が好ましい。また、本発明においては、生産性や製品品質の安定性、本発明による改良効果の観点から、連続的に原料を供給し、連続的にエステル化反応またはエステル交換反応を行う方法を採用する。そして、本発明においては、エステル化反応またはエステル交換反応に続く重縮合反応も連続的に行ういわゆる連続法が好ましい。

【0049】

本発明においては、エステル化反応槽(又はエステル交換反応槽)にて、チタン触媒の存在下、少なくとも一部の1, 4-ブタンジオールをテレフタル酸(又はテレフタル酸ジアルキル)とは独立にエステル化反応槽(又はエステル交換反応槽)に供給しながら、テレフタル酸(又はテレフタル酸ジアルキル)と1, 4-ブタンジオールとを連続的にエステル化(又はエステル交換)する工程が好ましく採用される。

【0050】

すなわち、本発明においては、触媒に由来するヘイズや異物を低減し、触媒活性を低下させないため、原料スラリー又は溶液として、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルエステルと共に供給される1, 4-ブタンジオールとは別に、しかも、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルとは独立に1, 4-ブタンジオールをエステル化反応槽またはエステル交換反応槽に供給する。以後、当該1, 4-ブタンジオールを「別供給1, 4-ブタンジオール」と称することがある。

【0051】

上記の「別供給1, 4-ブタンジオール」には、プロセスとは無関係の新鮮な1, 4-ブタンジオールを当てること出来る。また、「別供給1, 4-ブタンジオール」は、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽から留出した1, 4-ブタンジオールをコンデンサ等で捕集し、そのまま、または、一時タンク等へ保持して反応槽に還流させたり、不純物を分離、精製して純度を高めた1, 4-ブタンジオールとして供給することも出来る。以後、コンデンサ等で捕集された1, 4-ブタンジオールから構成される「別供給1, 4-ブタンジオール」を「再循環1, 4-ブタンジオール」と称することがある。資源の有効活用、設備の単純さの観点からは、「再循環1, 4-ブタンジオール」を「別供給1, 4-ブタンジオール」に当てるのが好ましい。

【0052】

また、通常、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽より留出した1, 4-ブタンジオールは、1, 4-ブタンジオール成分以外に、水、アルコール、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン等の成分を含んでいる。従って、上記の留出物した1, 4-ブタンジオールは、コンデンサ等で捕集した後、または、捕集しながら、水、アルコール、テトラヒドロフラン等の成分と分離、精製し、反応槽に戻すことが好ましい。

【0053】

そして、本発明においては、「別供給1, 4-ブタンジオール」の内、10重量%以上を反応液液相部に直接戻すことが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽中の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接戻すとは、配管などを使用して「別供給1, 4-ブタンジオール」が気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接戻す割合は、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。反応液液相部に直接戻す「別供給1, 4-ブタンジオール」が少ない場合は、異物が多くなる傾向にある。

【0054】

また、反応器に戻す際の「別供給1, 4-ブタンジオール」の温度は、通常50～220℃、好ましくは100～200℃、更に好ましくは150～190℃とされる。「別供給1, 4-ブタンジオール」の温度が高過ぎる場合はテトラヒドロフランの副生量が多くなる傾向にあり、低過ぎる場合は熱負荷が増すためエネルギーロス招く傾向がある。

【0055】

また、本発明においては、触媒に由来するヘイズや異物を低減し、触媒活性を低下させないため、エステル化反応(又はエステル交換反応)に使用されるチタン触媒の内、10重量%以上をテレフタル酸(又はテレフタル酸ジアルキル)とは独立に反応液液相部に直接供給することが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽またはエステル交換反応槽中の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接供給するとは、配管などを使用し、チタン触媒が反応器の気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接添加するチタン触媒の割合は、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重

量%以上である。

【0056】

上記のチタン触媒は、溶媒などに溶解させたり又は溶解させずに直接エステル化反応槽またはエステル交換反応槽の反応液液相部に供給することも出来るが、供給量を安定化させ、反応器の熱媒ジャケット等からの熱による変性などの悪影響を軽減するためには、1, 4-ブタンジオール等の溶媒で希釈することが好ましい。この際の濃度は、溶液全体に対するチタン触媒の濃度として、通常0. 01～20重量%、好ましくは0. 05～10重量%、更に好ましくは0. 08～8重量%とされる。また、異物低減の観点から、溶液中の水分濃度は、通常0. 05～1. 0重量%とされる。溶液調製の際の温度は、失活や凝集を防ぐ観点から、通常20～150℃、好ましくは30～100℃、更に好ましくは40～80℃とされる。また、触媒溶液は、劣化防止、析出防止、異物抑制の点から、別供給1, 4-ブタンジオールと配管などで混合してエステル化反応槽またはエステル交換反応槽に供給することが好ましい。

【0057】

直接重合法を採用した連続法の一例は、次の通りである。すなわち、テレフタル酸を主成分とする前記ジカルボン酸成分と1, 4-ブタンジオールを主成分とする前記ジオール成分とを原料混合槽で混合してスラリーとし、単数または複数のエステル化反応槽内で、チタン触媒の存在下に、通常180～260℃、好ましくは200～245℃、更に好ましくは210～235℃の温度、また、通常10～133kPa、好ましくは13～101kPa、更に好ましくは60～90kPaの圧力で、通常0. 5～10時間、好ましくは1～6時間で、連続的にエステル化反応させ、得られたエステル化反応生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、単数または複数の重縮合反応槽内で、重縮合触媒の存在下に、好ましくは連続的に、通常210～280℃、好ましくは220～265℃の温度、通常27kPa以下、好ましくは20kPa以下、更に好ましくは13kPa以下の減圧下で、攪拌下に、通常2～10時間、好ましくは2～5時間で重縮合反応させる。重縮合反応により得られたポリマーは、通常、重縮合反応槽の底部からポリマー抜き出しダイに移送されてストランド状に抜き出され、水冷されながら又は水冷後、カッターで切断され、ペレット状、チップ状などの粒状体とされる。

【0058】

直接重合法の場合は、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとのモル比は、以下の式(II)を満たすことが好ましい。

【0059】

【数2】

<div>×</div>

【0060】

但し、BMは単位時間当たりにエステル化反応槽に外部から供給される1, 4-ブタンジオールのモル数、TMは単位時間当たりにエステル化反応槽に外部から供給されるテレフタル酸のモル数を示す。

【0061】

上記のBM/TMの値が1. 1より小さい場合は、転化率の低下や触媒失活を招き、4. 5より大きい場合は、熱効率が低下するだけでなく、テトラヒドロフラン等の副生物が増大する傾向にある。BM/TMの値は、好ましくは1. 5～4. 0、更に好ましくは2. 0～3. 8、特に好ましくは2. 5～3. 5である。

【0062】

エステル交換法を採用した連続法の一例は、次の通りである。すなわち、単数または複数のエステル交換反応槽内で、チタン触媒の存在下に、通常110～260℃、好ましくは140～245℃、更に好ましくは180～220℃の温度、また、通常10～133kPa、好ましくは13～120kPa、更に好ましくは60～101kPaの圧力で、通常0. 5～5時間、好ましくは1～3時間で、連続的にエステル交換反応させ、得られたエステル交換反応生成物としてのオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、単数または複数の重縮合反応槽内で、重縮合反応触媒の存在下に、好ましくは連続的に、通常210～280℃、好

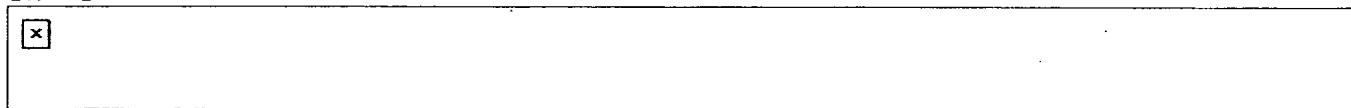
ましくは220～265℃の温度、通常27kPa以下、好ましくは20kPa以下、更に好ましくは13kPa以下の減圧下で、攪拌下に、通常2～12時間、好ましくは3～10時間で重縮合反応させる。

【0063】

エステル交換法の場合、テレフタル酸ジアルキルと1, 4-ブタンジオールとのモル比は、次の式(III)を満たすことが好ましい。

【0064】

【数3】



【0065】

但し、BMは単位時間あたりにエステル交換反応槽に外部から供給される1, 4-ブタンジオールのモル数、DMは単位時間あたりにエステル交換反応槽に外部から供給されるテレフタル酸ジアルキルのモル数を示す。

【0066】

上記のBM/DMの値が1. 1より小さい場合は、転化率の低下や触媒活性の低下を招き、2. 5より大きい場合は、熱効率が低下するだけでなく、テトラヒドロフラン等の副生物が増大する傾向にある。BM/DMの値は、好ましくは1. 1～1. 8、更に好ましくは1. 2～1. 5である。

【0067】

上記の「エステル化反応槽に外部から供給される1, 4-ブタンジオール」とは、原料スラリー又は溶液として、テレフタル酸またはテレフタル酸ジアルキルエステルと共に供給される1, 4-ブタンジオールの他、これらとは独立に供給する1, 4-ブタンジオール、触媒の溶媒として使用される1, 4-ブタンジオール等、反応槽外部から反応槽内に入る1, 4-ブタンジオールの総和である。

【0068】

本発明において、エステル化反応またはエステル交換反応は、反応時間短縮のため、1, 4-ブタンジオールの沸点以上の温度で行うことが好ましい。1, 4-ブタンジオールの沸点は反応の圧力に依存するが、101. 1kPa(大気圧)では230℃、50kPaでは205℃である。

【0069】

エステル化反応槽またはエステル交換反応槽としては、公知のものが使用でき、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの何れの型式であってもよく、また、単数槽としても、同種もしくは異種の槽を直列させた複数槽としてもよい。中でも、攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部、軸受、軸、攪拌翼から成る通常のタイプの他、タービンスター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。

【0070】

攪拌の形態は、特に制限されず、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、配管などで反応液の一部を反応器の外部に持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法も採ることが出来る。

【0071】

攪拌翼の種類は、公知のものが選択でき、具体的には、プロペラ翼、スクリュウ翼、タービン翼、ファンタービン翼、ディスクタービン翼、ファウドラ翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼などが挙げられる。

【0072】

PBTの製造においては、通常、複数の反応槽を使用し、好ましくは2～5の反応槽を使用し、順次に分子量を上昇させていく。通常、初期のエステル化反応またはエステル交換反応に引き続き、重縮合反応が行われる。

【0073】

PBTの重縮合反応工程は、単数の反応槽を使用しても、複数の反応槽を使用してもよいが、好ましく

は複数の反応槽を使用する。反応槽の形態は、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの何れの型式であってもよく、また、これらを組み合わせることも出来る。中でも、攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部、軸受、軸、攪拌翼から成る通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。

【0074】

攪拌の形態は、特に制限されず、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、配管などで反応液の一部を反応器の外部に持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法も採ることが出来る。中でも、少なくとも重縮合反応槽の1つは、水平方向に回転軸を有する表面更新とセルフクリーニング性に優れた横型の反応器を使用することが推奨される。

【0075】

また、着色や劣化を抑え、ビニル基などの末端の増加を抑制するため、少なくとも1つの反応槽において、通常1.3kPa以下、好ましくは0.5kPa以下、更に好ましくは0.3kPa以下の高真空下で、通常225～255℃、好ましくは230～250℃、更に好ましくは233～245℃の温度で行うのがよい。

【0076】

更に、PBTの重縮合反応工程は、一旦、熔融重縮合で比較的分子量の小さい、例えば、固有粘度0.1～0.75dL/g程度のPBTを製造した後、引き続き、PBTの融点以下の温度で固相重縮合(固相重合)させることも出来る。

【0077】

本発明のPBTは、触媒由来の異物が飛躍的に低減されているため、当該異物を除去しなくてもよいが、ポリマー前駆体やポリマーの流路にフィルターを設置することにより、更に品質の優れたポリマーが得られる。本発明においては、上述の理由により、従来のPBTの製造設備で使用されているものと同じ目開きのフィルターを使用した場合は、その交換までの寿命を長くすることが可能である。また、交換までの寿命を同じに設定するならば、更に目開きの小さいフィルターを設置することが可能になる。

【0078】

フィルターの設置位置が製造プロセスの余りにも上流側の場合は、下流側で発生する異物の除去が行えず、下流側の粘度が高い所ではフィルターの圧力損失が大きくなり、流量を維持するためには、フィルターの目開きを大きくしたり、フィルターの濾過面積や配管などの設備を過大にする必要があったり、また、流体通過時に高剪断を受けるため、剪断発熱によるPBTの劣化が不可避となる。従って、フィルターの設置位置は、PBT又はその前駆体の固有粘度が通常0.1～0.8dL/g、好ましくは0.2～0.8dL/g、更に好ましくは0.5～0.8dL/gの位置が選択される。

【0079】

フィルターを構成する濾材としては、金属ワインド、積層金属メッシュ、金属不織布、多孔質金属板などの何れでもよいが、濾過精度の観点から、積層金属メッシュ又は金属不織布が好ましく、特に、その目開きが焼結処理により固定されているものが好ましい。フィルターの形状としては、バスケットタイプ、ディスクタイプ、リーフディスクタイプ、チューブタイプ、フラット型円筒タイプ、ブリーツ型円筒タイプ等の何れの型式であってもよい。また、プラントの運転に影響を与えない様にするため、複数のフィルターを設置して切り替えて使用したり、オートスクリーンチェンジャー等を設置することが好ましい。

【0080】

フィルターの絶対濾過精度は、特に制限されないが、通常0.5～200μm、好ましくは2～100μm、更に好ましくは5～50μm、特に好ましくは10～30μmである。絶対濾過精度が大きすぎる場合は製品中の異物低減効果がなくなり、小さすぎる場合は生産性の低下やフィルター交換頻度の増大を招く。

【0081】

以下、添付図面に基づき、PBTの製造方法の好ましい実施態様を説明する。図1は、本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の一例の説明図、図2及び図3は、本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図、図4は、本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図、図5～7は、本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説

明図である。

【0082】

図1において、原料のテレフタル酸は、通常、原料混合槽(図示せず)で1, 4-ブタンジオールと混合され、原料供給ライン(1)からスラリーの形態で反応槽(A)に供給される。テレフタル酸ジアルキルエステルの場合は、通常、1, 4-ブタンジオールとは混合されずに反応槽(A)に供給される。一方、チタン触媒は、好ましくは触媒調整槽(図示せず)で1, 4-ブタンジオールの溶液とした後、触媒供給ライン(3)から供給される。図1では再循環1, 4-ブタンジオールの再循環ライン(2)に触媒供給ライン(3)を連結し、両者を混合した後、反応槽(A)の液相部に供給する態様を示した。

【0083】

反応槽(A)から留出するガスは、留出ライン(5)を経て精留塔(C)で高沸成分と低沸成分とに分離される。通常、高沸成分の主成分は1, 4-ブタンジオールであり、低沸成分の主成分は、直接重合法の場合は水およびテトラヒドロフラン、エステル交換法の場合は、アルコール、テトラヒドロフラン、水である。

【0084】

精留塔(C)で分離された高沸成分は拔出ライン(6)から抜き出され、ポンプ(D)を経て、一部は再循環ライン(2)から反応槽(A)に循環され、一部は循環ライン(7)から精留塔(C)に戻される。また、余剰分は拔出ライン(8)から外部に抜き出される。一方、精留塔(C)で分離された軽沸成分はガス拔出ライン(9)から抜き出され、コンデンサ(G)で凝縮され、凝縮液ライン(10)を経てタンク(F)に一時溜められる。タンク(F)に集められた軽沸成分の一部は、拔出ライン(11)、ポンプ(E)及び循環ライン(12)を経て精留塔(C)に戻され、残部は、拔出ライン(13)を経て外部に抜き出される。コンデンサ(G)はベントライン(14)を経て排気装置(図示せず)に接続されている。反応槽(A)内で生成したオリゴマーは、拔出ポンプ(B)及び拔出ライン(4)を経て抜き出される。

【0085】

図1に示す工程においては、再循環ライン(2)に触媒供給ライン(3)が連結されているが、両者は独立していてもよい。また、原料供給ライン(1)は反応槽(A)の液相部に接続されていてもよい。

【0086】

図2に示す工程は、図1に示す工程に比し、精留塔(C)にリボイラ(H)が装備され、更に、外部から精留塔(C)へ液を供給する供給ライン(15)が設けられている点が異なる。リボイラ(H)の設置により精留塔(C)の運転制御が容易になる。

【0087】

図3に示す工程は、図1に示す工程に比し、循環ライン(7)から分岐させたバイパスライン(16)が反応槽(A)の気相部に接続されている点が異なる。従って、図3に示す工程の場合、再循環1, 4-ブタンジオールの一部は、反応槽(A)の気相部を経由して反応液に戻る。

【0088】

図4において、前述の図1～図3に示す拔出ライン(4)から供給されたオリゴマーは、第1重縮合反応槽(a)で減圧下に重縮合されてプレポリマーとなった後、拔出用ギヤポンプ(c)及び拔出ライン(L1)を経て第2重縮合反応槽(d)に供給される。第2重縮合反応槽(d)では、通常、第1重縮合反応槽(a)よりも低い圧力で更に重縮合が進みポリマーとなる。得られたポリマーは、拔出用ギヤポンプ(e)及び拔出ライン(L3)を経てダイスヘッド(g)から溶融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター(h)で切断されてペレットとなる。符号(L2)は第1重縮合反応槽(a)のベントライン、符号(L4)は第2重縮合反応槽(d)のベントラインである。

【0089】

図5に示す工程は、図4に示す工程に比し、拔出ライン(L3)の流路にフィルター(f)が装備されている点が異なる。

【0090】

図6に示す工程は、図4に示す工程に比し、第2重縮合反応槽(d)の後に第3重縮合反応槽(k)が設けられている点が異なる。第3重縮合反応槽(k)は、複数個の攪拌翼ブロックで構成され、2軸のセルフクリーニングタイプの攪拌翼を具備した横型の反応槽である。拔出ライン(L3)を通じて第2重縮合反応槽(d)から第3重縮合反応槽(k)に導入されたポリマーは、ここで更に重縮合が進められた後、拔出用ギヤポンプ(m)及び拔出ライン(L5)を経てダイスヘッド(g)から溶

融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター(h)で切断されてペレットとなる。符号(L6)は第3重縮合反応槽(k)のベントラインである。

【0091】

図7に示す工程は、図6に示す工程に比し、第2重縮合反応槽(d)と第3重縮合反応槽(k)との間の拔出ライン(L3)の途中にフィルター(f)が装備されている点異なる。

【0092】

<前記のポリブチレンテレフタレートを含む一般的な組成物>

本発明のPBTには、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-オクチルフェノール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3', 5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール化合物、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート)等のチオエーテル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等の燐化合物などの抗酸化剤、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸およびそのエステル、シリコンオイル等の離型剤などを添加してもよい。

【0093】

本発明のPBTには、強化充填材を配合することが出来る。強化充填材としては、特に制限されないが、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、2種以上を組み合わせで使用することが出来る。上記の強化充填材の中では、無機充填材、特にガラス繊維が好適に使用される。

【0094】

強化充填材が無機繊維または有機繊維である場合、その平均繊維径は、特に制限されないが、通常1~100 μ m、好ましくは2~50 μ m、更に好ましくは3~30 μ m、特に好ましくは5~20 μ mである。また、平均繊維長は、特に制限されないが、通常0.1~20mm、好ましくは1~10mmである。

【0095】

強化充填材は、PBTとの界面密着性を向上させるため、収束剤または表面処理剤で表面処理して使用することが好ましい。収束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。強化充填材は、収束剤または表面処理剤により予め表面処理しておくことが出来、または、PBT組成物の調製の際に、収束剤または表面処理剤を添加して表面処理することも出来る。強化充填材の添加量は、PBT樹脂100重量部に対し、通常150重量部以下、好ましくは5~100重量部である。

【0096】

本発明のPBTには、強化充填材と共に他の充填材を配合することが出来る。配合する他の充填材としては、例えば、板状無機充填材、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、ゼオライト、カオリン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性およびソリを低減することが出来る。板状無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、雲母、金属箔などを挙げることが出来る。これらの中ではガラスフレークが好適に使用される。

【0097】

本発明のPBTには、難燃性を付与するために難燃剤を配合することが出来る。難燃剤としては、特に制限されず、例えば、有機ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、その他の有機難燃剤、無機難燃剤などが挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、例えば、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールA、ポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)等が挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。リン化合物としては、例えば、リン酸エステル、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、赤リン等が挙げられる。その他の有機難燃剤としては、例えば、メラミン、シアヌール酸などの窒素化合物などが挙げられる。その他の無機難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ素

化合物、ホウ素化合物などが挙げられる。

【0098】

本発明のPBTには、必要に応じ、慣用の添加剤などを配合することが出来る。斯かる添加剤としては、特に制限されず、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、フィラー、離型剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、重合途中または重合後に添加することが出来る。上記の結晶核剤としては、タルク、カオリン、窒化硼素などが挙げられ、上記のフィラーとしては、層状珪酸塩、ゼオライト、シリカ等が挙げられる。更に、PBTに、所望の性能を付与するため、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染顔料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することが出来る。

【0099】

本発明のPBTには、必要に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサ이드等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合することが出来る。これらの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、2種以上を組み合わせて使用することも出来る。

【0100】

前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベント口から脱揮できる設備を有する1軸または2軸の押出機を混練機として使用する方法が好ましい。各成分は、付加的成分を含めて、混練機に一括して供給することが出来、あるいは、順次供給することも出来る。また、付加的成分を含めて、各成分から選ばれた2種以上の成分を予め混合しておくことも出来る。

【0101】

<前記のポリブチレンテレフタレートを含む特定の組成物>

本発明のPBTは、前述の様に、樹脂分野における通常の方法で一般的な樹脂組成物として使用することが出来るが、更に、本発明のPBTは、特定の添加剤と組合せて各種機能を有する特定のポリブチレンテレフタレート組成物として使用することが出来る。以下、これらの樹脂組成物について説明する。

【0102】

(耐加水分解性PBT組成物)

本発明の耐加水分解性PBT組成物は、前記のPBT(A)100重量部に対し、エポキシ化合物(B)0.01~20重量部および強化充填剤(C)0~200重量部を含むことを特徴とする。

【0103】

本発明で使用するエポキシ化合物(B)は、単官能性、二官能性、三官能性または多官能性の何れでも、また、これらの中の2種類以上の混合物でもよい。特に、二官能性、三官能性、多官能性のエポキシ化合物、すなわち、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましい。また、エポキシ化合物(B)は、アルコール、フェノール系化合物またはカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応から得られるグリシジル化合物、脂環式エポキシ化合物などの何れでもよい。

【0104】

エポキシ化合物(B)の具体例としては、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル；安息香酸グリシジルエステル、ソルビン酸グリシジルエステル等の脂肪酸グリシジルエステル；アジピン酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、オルトフタル酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステル；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物などが挙げられる。中でも、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応から得られるグリシジルエーテル化合物、特にビスフェノールAジグリシジルエーテルが好ましい。

【0105】

本発明で使用する強化充填材(C)の種類としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・アルミナ繊維、シリコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では無機充填材が好適に使用され、特にガラス繊維が好適に使用される。

[0106]

強化充填材(C)が無機繊維または有機繊維である場合、その平均繊維径は、通常1～100 μ m、好ましくは2～50 μ m、更に好ましくは3～30 μ m、特に好ましくは5～20 μ mである。また、平均繊維長は、通常0.1～20mm、好ましくは1～10mmである。

[0107]

強化充填材(C)は、PBTとの界面密着性を向上させるために、収束剤または表面処理剤で表面処理して使用するのが好ましい。収束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。強化充填材(C)は、収束剤または表面処理剤により予め表面処理しておくことが出来、また、PBT組成物の調製の際に、収束剤または表面処理剤を添加して表面処理することも出来る。

[0108]

本発明で使用するガラス繊維としては、例えば、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、S-2ガラス等の各種のガラス繊維が挙げられる。これらの中では、アルカリ分が少なく、電気的特性が良好なEガラスのガラス繊維が好適である。

[0109]

ガラス繊維の平均繊維径は、通常1～100 μ m、好ましくは2～50 μ m、更に好ましくは3～30 μ m、特に好ましくは5～20 μ mである。平均繊維径が1 μ m未満のガラス繊維は、製造が容易でなく、コスト高になる恐れがある。平均繊維径が100 μ mを超えるガラス繊維は、ガラス繊維の引張強度が低下する恐れがある。ガラス繊維の平均繊維長は、通常0.1～20mm、好ましくは1～10mmである。平均繊維長が0.1mm未満の場合は、ガラス繊維による補強効果が十分に発現しない恐れがあり、平均繊維長が20mmを超える場合は、PBTとの熔融混練やPBT組成物の成形が困難になる恐れがある。

[0110]

ガラス繊維は、表面処理剤による処理がなされたガラス繊維であることが好ましい。表面処理剤でガラス繊維の表面を処理することにより、PBTとガラス繊維との界面に強固な接着または結合が生じ、PBTからガラス繊維に応力が伝達されてガラス繊維による補強効果が発現する。

[0111]

使用する表面処理剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン等のクロロシラン系化合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン系化合物、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、エポキシ系化合物などが挙げられる。

[0112]

また、ガラス繊維は、収束剤による処理がなされたガラス繊維であることが好ましい。収束剤でガラス繊維を処理することにより、ガラス繊維の取り扱い作業性を向上させ、ガラス繊維の損傷を防ぐことが出来る。使用する収束剤としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂エマルジョン等が挙げられる。

[0113]

本発明の耐加水分解性PBT組成物において、エポキシ化合物(B)の含有量は、PBT100重量部に対し、0.01～20重量部、好ましくは0.03～10重量部である。エポキシ化合物(B)の含有量が0.01重量部未満の場合は耐加水分解性向上効果が殆どなく、20重量部を超える場合は、他の機械的物性が低下したり、熔融熱安定性が悪化したりする。

[0114]

また、本発明の耐加水分解性PBT組成物において、強化充填材(C)の含有量は、PBT100重量部に対し、0～200重量部、好ましくは0～150重量部である。強化充填材(C)の含有量が200重量部を超える場合は、熔融混練や樹脂組成物の成形が困難になる恐れがある。

【0115】

(耐衝撃性PBT組成物)

本発明の耐衝撃性PBT組成物は、前記のPBT(A)100重量部に対し、エポキシ化合物(B)0.01～20重量部、耐衝撃改良材(D)0.5～40重量部および強化充填剤(C)0～200重量部を含有することを特徴とする。

【0116】

本発明で使用する耐衝撃改良剤(D)とは、アイゾット衝撃値、シャルピー衝撃値、面衝撃値などの衝撃値を向上させるものであり、例えば、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、シリコーン系ゴム等が挙げられる。特にアクリル系ゴムが好ましい。アクリル系ゴムは、アクリル酸エステルの重合またはそれを主体とする共重合により得られるゴム状弾性体であり、代表的なものとしては、ブチルアクリレートの様なアクリル酸エステルと、少量のブチレンジアクリレートの様な架橋性モノマーを重合させて得た重合体に、メチルメタクリレートの様なグラフト重合性モノマーをグラフト重合させて得たゴム状の重合体が挙げられる。

【0117】

上記のアクリル酸エステルとしては、ブチルアクリレートの他に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。また、架橋性モノマーとしては、ブチレンジアクリレートの他に、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートの様なポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、ジビニルベンゼン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレートの様なビニル化合物、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、モノアリルマレート、モノアリルフマレート、トリアリルシヌレートの様なアリル化合物などが挙げられる。

【0118】

また、上記グラフト重合性モノマーとしては、メチルメタクリレートの他に、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートの様なメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等が挙げられる。このグラフト重合性モノマーは、その一部を、上記アクリル酸エステルと架橋性モノマーとを重合させて重合体を製造する際に使用して共重合させることも出来る。

【0119】

本発明の耐衝撃性PBT組成物において、耐衝撃改良剤(D)の含有量は、PBT100重量部に対し、0.5～40重量部、好ましくは1～35重量部、更に好ましくは2～30重量部である。耐衝撃改良剤(D)の含有量が0.5重量部未満の場合は耐衝撃性や耐ヒートショック性の向上が認められず、40重量部を超える場合は、引張強度、曲げ強度などの機械的特性の低下が著しい。

【0120】

本発明の耐衝撃性PBT組成物において、エポキシ化合物(B)及び強化充填材(C)の種類および含有量は、前述の耐加水分解性PBT組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

【0121】

(難燃性PBT組成物)

本発明の難燃性PBT組成物は、前記のPBT(A)100重量部に対し、臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)3～50重量部、アンチモン化合物(F)1～30重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部および強化充填材(C)0～200重量部を含有することを特徴とする。

【0122】

本発明で使用する臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)としては、樹脂に使用される臭素系難燃剤として知られている芳香族系化合物であり、例えば、テトラブロモビスフェノールAのエポキシオリゴマー、ポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)、ポリブロモフェニルエーテル、ブロム化ポリスチレン、ブロム化エポキシ、ブロム化イミド、ブロム化ポリカーボネート等が挙げられる。

【0123】

本発明で使用するアンチモン化合物(F)としては、例えば、酸化アンチモンやアンチモン酸塩が挙げ

られ、具体例としては、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)、四酸化アンチモン(Sb_2O_4)、五酸化アンチモン(Sb_2O_5)等の酸化物またはアンチモン酸ナトリウム等のアンチモン酸塩が挙げられる。

【0124】

本発明で使用する滴下防止剤(G)とは、燃焼時の樹脂の滴下を防止する性質を有する化合物を指し、その具体的例としては、シリコンオイル、シリカ、アスベスト、フッ素樹脂、タルクその他、マイカ等の層状珪酸塩などが挙げられる。特に、組成物の難燃性の観点から好ましい滴下防止剤は、フッ素含有ポリマー又は層状珪酸塩である。

【0125】

滴下防止剤(G)として使用されるフッ素樹脂の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体、フッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素化ポリオレフィン等が挙げられる。これらの中では、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体が更に好ましい。

【0126】

ポリテトラフルオロエチレンとしては、フィブリル形成能を有するものが好ましい。すなわち、樹脂中に容易に分散し、且つ重合体同士が結合して繊維状材料を作る傾向を示すものであり、滴下防止剤として機能する。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、ASTM規格でタイプ3に分類され、例えば、ダイキン化学工業(株)の「ポリフロンFA-500」又は「F-201L」、旭硝子(株)の「フルオンCD-123」、三井・デュポンフロロケミカル(株)の「テフロン(R)6J」として商業的に入手できる。

【0127】

滴下防止剤(G)として使用されるフッ素樹脂の350°Cにおける熔融粘度は、通常 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^{15} (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{14} (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} (\text{Pa} \cdot \text{s})$ である。熔融粘度が $1.0 \times 10^2 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 未満の場合は燃焼時の滴下防止能が不十分であり、 $1.0 \times 10^{15} (\text{Pa} \cdot \text{s})$ より大きい場合は組成物の流動性が著しく低下する。

【0128】

滴下防止剤(G)として層状珪酸塩を使用することは、本発明の樹脂組成物の熔融時の流動性の観点から好ましい。層状珪酸塩としては、層状珪酸塩、変性層状珪酸塩(層間に4級有機オニウムカチオンを挿入した層状珪酸塩)、反応性官能基を付与した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が挙げられるが、層状珪酸塩の本発明樹脂組成物への分散性および滴下防止能の観点から、変性層状珪酸塩、反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好ましく、特にエポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、カルボキシル基、酸無水物等の反応性官能基を付加した層状珪酸塩または変性層状珪酸塩が好適に使用される。官能基付与方法としては、官能化試薬(シランカップリング剤)で処理する方法が簡単で好ましい。

【0129】

官能化試薬としては、例えば、エポキシ基を有するクロロシラン類、カルボキシル基を有するクロロシラン類、メルカプト基を有するクロロシラン類、アミノ基を有するアルコキシシラン類、エポキシ基を有するアルコキシシラン類などが挙げられる。特に、3-グリシジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルクロロシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類が好ましい。これら官能化試薬の層状珪酸塩への接触は、無溶媒または極性溶媒中での混合により行なうのが好ましい。

【0130】

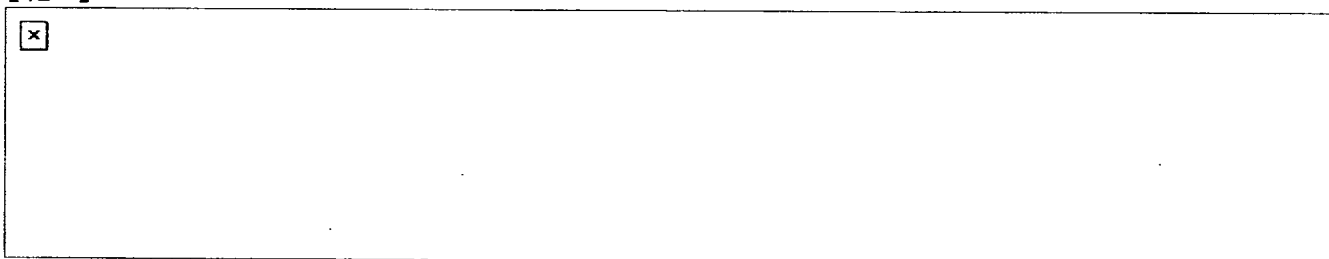
本発明で使用する層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スブチンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母などの膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然品、合成品の何れでもよい。特に、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母などの膨潤性合成雲母が好ましい。

【0131】

本発明で使用する変性層状珪酸塩の層間に挿入される4級オニウムカチオンとしては、例えば、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム等が挙げられる。

【0132】

滴下防止剤(G)としてはシリコンオイルも好ましい。シリコンオイルとしては、下記一般式(1)で表されるジメチルポリシロキサン骨格を有する化合物であり、末端または側鎖の一部もしくは全部がアミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、高級アルコキシ変性、フッ素変性を受け官能基化されていてもよい。

【0133】**【化1】****【0134】**

滴下防止剤(G)として使用するシリコンオイルの粘度は、25℃において、通常1000～30000(c.s.)、好ましくは2000～25000(c.s.)、更に好ましくは3000～20000(c.s.)である。粘度が1000(c.s.)未満の場合は、燃焼中の滴下防止作用が充分でなくなり難燃性が大きく低下し、30000(c.s.)より大きい場合は、増粘効果により組成物の流動性が著しく低下する。

【0135】

本発明の難燃性PBT組成物において、臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)の含有量は、PBT100重量部に対し、3～50重量部、好ましくは5～40重量部、更に好ましくは6～30重量部である。臭素化芳香族化合物系難燃剤(E)の含有量が3重量部未満の場合は難燃効果が不十分であり、50重量部を超える場合は、機械的強度が低下し、熔融時の熱安定性が低下し易い。

【0136】

本発明の難燃性PBT組成物において、アンチモン化合物(F)の含有量は、PBT100重量部に対し、1～30重量部、好ましくは2～25重量部、更に好ましくは3～20重量部である。アンチモン化合物(F)の含有量が1重量部未満の場合は十分な難燃効果が得られず、30重量部を超える場合は、機械的強度が低下し、熔融時の熱安定性が低下し易い。

【0137】

本発明の難燃性PBT組成物において、滴下防止剤(G)の含有量は、PBT100重量部に対し、0～15重量部である。滴下防止剤(G)の含有量が15重量部を超える場合は、流動性や機械的物性の低下を招く恐れがある。

【0138】

本発明の難燃性PBT組成物において、強化充填材(C)の種類および含有量は、前述の耐加水分解性PBT組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

【0139】

(非ハロゲン難燃性PBT組成物)

本発明の難燃性PBT組成物は、前記のPBT(A)50～95重量部とポリフェニレンエーテル樹脂(H)5～50重量部の合計100重量部に対し、相溶化剤(I)0.05～10重量部、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物(J)2～45重量部、強化充填材(C)0～200重量部、滴下防止剤(G)0～15重量部、シアヌル酸メラミン(K)0～45重量部および硼酸金属塩(L)0～50重量部を含有することを特徴とする。

【0140】

本発明で使用するポリフェニレンエーテル樹脂(H)(以下PPEと略記する)とは、下記一般式(2)で示される構造を有する単独重合体または共重合体である。

【0141】

【化2】

×

【0142】

(式中、 R^{10} は、水素原子、第一級もしくは第二級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基または炭化水素オキシ基を表し、 R^{11} は、第一級もしくは第二級のアルキル基、アリール基またはアルキルアミノ基を表す。 r は10以上の整数を表す。)

【0143】

R^{10} で示される第一級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -アミル基、 n -ヘキシル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2-,3-若しくは4-メチルペンチル基またはヘプチル基が挙げられる。第二級アルキル基の好適な例としては、イソプロピル基、 sec -ブチル基または1-エチルプロピル基が挙げられる。好適なPPEの単独重合体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位から成るものである。好適な共重合体としては、上記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位の組合せからなるランダム共重合体である。

【0144】

本発明で使用するPPE(H)のクロロホルム中で測定した30℃における固有粘度は、通常0.2～0.8dL/g、好ましくは0.25～0.7dL/g、更に好ましくは0.3～0.6dL/gである。固有粘度が0.2dL/g未満の場合は組成物の耐衝撃性が不十分となり、0.8dL/gを超える場合は、ゲル成分が多く、成形品外観が悪化する傾向がある。

【0145】

本発明で使用する相溶化剤(I)とは、PBT中におけるPPEの分散性を向上させる化合物であり、ポリカーボネート樹脂、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、酸アミド基、イミド基、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリニル基、アミノ基、水酸基の群から選ばれる官能基を一つ以上有する化合物、亜リン酸エステル化合物などが使用できる。

【0146】

官能基を有する化合物の具体例としては、エポキシ基付加PPE樹脂、ヒドロキシアルキル化PPE樹

脂、末端オキサゾリン化PPE樹脂、ポリスチレンによりカルボキシル基末端が変性されたポリエステル、ポリエチレンによりOH基末端が変性されたポリエステル等が挙げられる。

【0147】

相溶化剤(I)としては、本発明組成物の耐加水分解性、結晶性、機械的物性、難燃性の観点から、亜リン酸エステル又はポリカーボネート樹脂が好ましく、亜リン酸エステルにおいては亜リン酸トリエステルが好ましく、特に、下記の一般式(3)又は(4)で表される亜リン酸トリエステルが好ましい。

【0148】

【化3】

×

【0149】

(式中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、各々独立して、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよい、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～30の置換もしくは非置換アリール基を示す。)

【0150】

一般式(3)の具体例としては、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(オクチルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジラウリルフェニルホスファイト、ジイソデシルフェニルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)フェニルホスファイト、ジイソオクチルフェニルホスファイト等が挙げられる。

【0151】

【化4】

×

【0152】

(式中、uは1又は2であり、 R^{15} は、同じ又は異なって、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を含んでいてもよい、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～30の置換もしくは非置換アリール基を示す。 R^{16} は、uが1の場合、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数6～30の置換もしくは非置換アリーレン基を示し、uが2の場合、炭素数4～18のアルキルテトライル基を示す。)

【0153】

R^{15} の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソオクチル基、イソデシル基、デシル基、ステアリル基、ラウリル基、フェニル基、2-, 3-若しくは4-メチルフェニル基、2, 4-若しく

【0154】

【0155】

【0156】

【0157】

☒

具体例としては、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジラウリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-メチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-メチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジメチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジメチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 3, 6-トリメチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-tert-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-tert-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジーtert-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジーtert-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジーtert-ブチル-4-メチルフ

エニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ビフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0159】

上記の亜リン酸トリエステルの中では、式(4)において、uが1又は2で示される化合物が好ましく、更には、式(4)のu=2で、R¹⁶が一般式(5)に示すペンタエリスリチル構造のテトライル基などである化合物がより好ましい。その中でも、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等がより好ましく、特にビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましい。なお、本発明の組成物は、これら亜リン酸トリエステルの分解(加水分解、熱分解など)により生じた化合物を含んでいてもよい。

【0160】

本発明において相溶化剤(I)として使用するポリカーボネート樹脂としては、芳香族ジヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸のジエステルと反応させることによって製造される分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体または共重合体が挙げられる。

【0161】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられ、好ましくはビスフェノールAである。

【0162】

分岐したポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3, 1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等で示されるポリヒドロキシ化合物、または、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブロムイサチン等を前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として使用すればよく、その使用量は、通常0.01~10モル%、好ましくは0.1~2モル%である。

【0163】

芳香族ポリカーボネート樹脂としては、好ましくは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられる。

【0164】

相溶化剤(I)として使用するポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、温度25℃で測定した溶液粘度より換算した粘度平均分子量として、通常16,000~30,000、好ましくは18,000~23,000である。ポリカーボネート樹脂としては、2種以上のポリカーボネート樹脂を混合して使用することも出来る。

【0165】

本発明で使用するリン酸エステル化合物(J)としては、広範囲のリン酸エステルが包含される。その具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等が挙げられるが、特に、下記一般式(6)で表される化合物が好ましい。

【0166】

【化6】

☐

【0167】

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 m は0又は1～4の整数である。 R^9 は、 p -フェニレン基、 m -フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基または以下から選ばれる2価の基である。)

【0168】

【化7】

☐

【0169】

前記の一般式(6)において、 $R^1 \sim R^8$ は、本発明組成物の耐加水分解性を向上させる観点から、好ましくは炭素数6以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数2以下のアルキル基、特に好ましくはメチル基である。 m は、好ましくは1～3、更に好ましくは1である。 R^9 は、好ましくは p -フェニレン基または m -フェニレン基、更に好ましくは m -フェニレン基である。

【0170】

また、成分(L)としては下記一般式(7)で表される基を有するホスホニトリル化合物も好適に使用される。

【0171】

【化8】

☐

【0172】

(式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ または直接結合を表す。 R^{17} 及び R^{18} は、炭素数1～20のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基を示す。 $R^{17}-X-$ 、 $R^{18}-X-$ は同一でも異なってもよい。 n は1～12の整数を示す。)

【0173】

一般式(7)において、 R^{17} 及び R^{18} の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、ベンジル等の置換されていてもよいアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル等のアリール基が挙げられる。 n は、好ましくは3～10であり、更に好ましくは3又は4である。一般式(7)のホスホニトリル化合物は、線状重合体であっても環状重合体であってもよいが、環状重合体が好ましい。Xは、 $-O-$ 又は $-NH-$ が好ましく、特に $-O-$ が好ましい。

【0174】

一般式(7)で示されるホスホニトリル化合物の具体例としては、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、ヘキサ(ヒドロキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、オクタ(ヒドロキシフェノキシ)シクロテトラホスファゼン等が挙げられる。

【0175】

本発明で使用するシアヌル酸メラミン(K)とは、シアヌル酸とメラミンの略等モル反応物であって、例えば、シアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、90～100℃の温度で攪拌下反応させ、生成した沈澱を濾過することにより得ることが出来る。シアヌル酸メラミンの粒径は、通常0.01～1000μm、好ましくは0.01～500μmである。シアヌル酸メラミンのアミノ基または水酸基の幾つかが他の置換基で置換されていてもよい。

【0176】

本発明で使用する硼酸金属塩(L)とは、通常使用する処理条件下で安定であり、揮発成分のないものが好ましい。硼酸金属塩(L)としては、硼酸のアルカリ金属塩(例えば、四硼酸ナトリウム、メタ硼酸カリウム等)、アルカリ土類金属塩(例えば、硼酸カルシウム、オルト硼酸マグネシウム、オルト硼酸バリウム、硼酸亜鉛など)等が挙げられる。これらの中では硼酸亜鉛が好ましい。硼酸亜鉛は、一般に、 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot xH_2O$ ($x=3.3 \sim 3.7$)で示される。水和硼酸亜鉛としては、好ましくは、 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ の式で表され且つ260℃又はそれより高い温度まで安定なものである。

【0177】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、ポリフェニレンエーテル(H)(PPE)の含有量は、PBT:PPEの重量比として、95:5～50:50、好ましくは92:8～55:45、更に好ましくは90:10～60:40である。PPEの比率が5未満の場合は、組成物の難燃性や耐加水分解性が不十分になり、50を超える場合は組成物の流動性や耐薬品性が著しく低下する。

【0178】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、相溶化剤(I)の含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、0.05～10重量部、好ましくは0.1～8重量部、更に好ましくは0.3～5重量部である。相溶化剤(I)の含有量が0.05重量部未満の場合は、組成物の物性、特に機械的強度や難燃性が低下し、10重量部を超える場合は、難燃性、製品の表面外観が低下する。

【0179】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、リン酸エステル又はホスホニウム(J)の含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、2～45重量部、好ましくは3～40重量部、更に好ましくは5～30重量部である。リン酸エステル又はホスホニウム(J)の含有量が2重量部未満の場合は組成物の難燃性が不十分になり、45重量部を超える場合は、機械的物性、耐加水分解性、成形性が著しく低下する。

【0180】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、強化充填材(C)の種類および含有量は、前述の耐加水分解性PBT組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

【0181】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、滴下防止剤(G)の種類および含有量は、前述の難

燃PBT組成物において説明したのと同様の種類および含有量とされる。

【0182】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、滴下防止剤(G)が層状珪酸塩の場合、その含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、0～15重量部、好ましくは0.3～12重量部、更に好ましくは0.5～10重量部である。層状珪酸塩の含有が15重量部を超える場合は流動性や機械的物性が極端に低下する。なお、層状珪酸塩は1種類を使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0183】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、滴下防止剤(G)がシリコンオイルの場合、その含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、0～15重量部であり、好ましくは0.005～8重量部、更に好ましくは0.005～5重量部である。シリコンオイルの含有が15重量部を超える場合は、流動性、機械的性質が著しく低下する。

【0184】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、シアヌル酸メラミン(K)の含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、0～45重量部、好ましくは3～40重量部、更に好ましくは5～30重量部である。シアヌル酸メラミン(K)の含有量が45重量部を超える場合は、靱性や延性を低下させたり、ブリードアウトやプレートアウトを引き起こしたりする。

【0185】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、リン酸エステル又はホスホニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物(J)とシアヌル酸メラミン(K)の比率は、通常1:9～9:1、好ましくは2:8～8:2、更に好ましくは2.5:7.5～7.5:2.5である。

【0186】

本発明の非ハロゲン難燃PBT組成物において、硼酸金属塩(L)の含有量は、PBTとPPEとの合計100重量部に対し、0～50重量部、好ましくは2～45重量部、更に好ましくは3～40重量部である。硼酸金属塩(L)の含有量が50重量部を超える場合は機械的物性が低下し易い。

【0187】

本発明において、PBTに各種添加剤を含有させる方法としては、熔融混練により添加剤を添加する方法が好ましい。熔融混練法としては、熱可塑性樹脂について常用される混練方法を適用することが出来る。例えば、各成分を、必要により付加的に添加される成分と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸混練押出機、多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、グラブレンダー等を使用して混練する。

【0188】

各成分は、付加的成分を含め、混練機に一括して供給することが出来、または、順次供給することも出来る。また、付加的成分を含め、各成分から選ばれた2種以上の成分を予め混合しておくことも出来る。ガラス繊維などの強化系充填材は、押出機の途中から樹脂が熔融した後に添加することにより、破碎を避け、高い特性を発揮させることが出来る。また、液状のエポキシ化合物を添加する場合は、押出機の途中からエポキシ化合物をPBTが熔融混練されている中へ圧入することにより添加してもよい。

【0189】

本発明のPBT及びその組成物の成形加工方法は、特に制限されず、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法、すなわち、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などの成形法を適用することが出来る。

【0190】

本発明のPBTは、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れているため、電気、電子部品、自動車用部品などの射出成形部品として好適である。

【実施例】

【0191】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性および評価項目の測定方法は次の通りである。

【0192】

(1) エステル化率:

以下の計算式(IV)によって酸価およびケン化価から算出した。酸価は、ジメチルホルムアミドにオリゴマーを溶解させ、0.1NのKOH/メタノール溶液を使用して滴定により求めた。ケン化価は0.5NのKOH/エタノール溶液でオリゴマーを加水分解し、0.5Nの塩酸で滴定し求めた。

【0193】

【数4】

【0194】

(2) 末端カルボキシル基濃度:

ベンジルアルコール25mLにPBT又はオリゴマー0.5gを溶解し、水酸化ナトリウムの0.01モル/Lベンジルアルコール溶液を使用して滴定した。

【0195】

(3) 固有粘度(IV):

ウベローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒を使用し、30°Cにおいて、濃度1.0g/dLのポリマー溶液および溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式(V)より求めた。

【0196】

【数5】

【0197】

但し、 $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$ であり、 η はポリマー溶液落下秒数、 η_0 は溶媒の落下秒数、 C はポリマー溶液濃度(g/dL)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。

【0198】

(4) PBT中のチタン濃度:

電子工業用高純度硫酸および硝酸でPBTを湿式分解し、高分解能ICP(Induced Coupled Plasma) - MS(Mass Spectrometer)(サーモクエスト社製)を使用して測定した。

【0199】

(5) 末端メトキシカルボニル基濃度、末端ビニル基濃度および末端水酸基濃度:

重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール=7/3(体積比)の混合溶媒1mLにPBT約100mgを溶解させ、重ピリジン36 μ Lを添加し、50°Cで ^1H -NMRを測定し求めた。NMR装置には日本電子(株)製「 α -400」又は「JNM270」を使用した。

【0200】

(6) 降温結晶化温度(T_c):

示差走査熱量計[パーキンエルマー社、型式DSC7]を使用し、昇温速度20°C/minで室温から300°Cまで昇温した後、降温速度20°C/minで80°Cまで降温し、発熱ピークの温度を降温結晶化温度とした。 T_c が高いほど結晶化速度が速く、成形サイクルが短くなる。

【0201】

(7) 溶液ヘイズ:

フェノール/テトラクロロエタン=3/2(重量比)の混合溶媒20mLにPBT2.70gを110°Cで30分間溶解させた後、30°Cの恒温水槽で15分間冷却し、日本電色(株)製濁度計(NDH-300A)を使用し、セル長10mmで測定した。値が低いほど透明性が良好であることを示す。

【0202】

(8)ペレット色調:

日本電色(株)製色差計(Z-300A型)を使用し、イエローインデックスb値を算出し評価した。値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

【0203】

(9)熱分解による末端カルボキシル基濃度の上昇($\Delta[\text{COOH}]$):

PBTを水分300ppm以下に真空乾燥させた後、ガラス管中、乾燥窒素雰囲気下、245°Cのオイルバスで40分間熱処理し、熱処理前後の末端カルボキシル基濃度および末端水酸基濃度を測定し、前述の式(I)で算出した。

【0204】

(10)引張強度および引張破断伸度:

射出成形機(住友重機械(株)製:型式S-75MIII)を使用し、シリンダー温度250°C、金型温度80°Cにて、樹脂組成物のISO試験片を成形し、ISO527に従い、引張強度(TS)及び引張破断伸度を測定した。これらは、何れも、5回の平均値を採用した。

【0205】

(11)耐加水分解性(加水分解試験後の強度保持率):

上記と同じISO試験片を、純水を張った圧力容器に直接水に触れない様に入れ、密閉した後、121°Cの加圧下で100時間処理し、上記と同様に引張試験を行う(処理後の引張強度の平均をTS'とする)。そして、以下の式(VI)により強度保持率を算出する。但し、湿熱処理は、強化充填材を含む樹脂組成物の場合100時間、強化充填材を含まない樹脂組成物の場合は60時間とした。強度保持率が大きいほど耐加水分解性が良好なことを示す。

【0206】

【数6】

×

【0207】

(12)PBT中の5 μm 以上の異物数:

ヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム=2/3(体積比)の混合溶媒にPBT10gを20重量%の濃度で溶解させ、孔径5 μm のポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターで濾過した後、上記の混合溶媒で十分洗浄し、フィルター上に残った異物数を光学顕微鏡で観察して計数した。

【0208】

(13)シャルピー衝撃強さ:

前記と同じISO試験片にノッチ加工を施した後、ISO179に従い、シャルピー衝撃強さを測定した。

【0209】

実施例1:

図1に示すエステル化工程と図4に示す重縮合工程を通し、次の要領でPBTの製造を行った。まず、テレフタル酸1.00モルに対して、1,4-ブタンジオール1.80モルの割合で混合した60°Cのスラリーをスラリー調製槽から原料供給ライン(1)を通じ、予め、エステル化率99%のPBTオリゴマーを充填したスクリュウ型攪拌機を有するエステル化のための反応槽(A)に、28.5kg/hとなる様に連続的に供給した。同時に、再循環ライン(2)から185°Cの精留塔(C)の塔底成分を12.0kg/hで供給し、触媒供給ライン(3)から触媒として65°Cのテトラブチルチタネートの6.0重量%1,4-ブタンジオール溶液を69g/hで供給した(理論ポリマー収量に対し30ppm)。この溶液中の水分は0.20重量%であった。

【0210】

反応槽(A)の内温は230°C、圧力は78kPaとし、生成する水とテトラヒドロフラン及び余剰の1,4-ブタンジオールを、留出ライン(5)から留出させ、精留塔(C)で高沸成分と低沸成分とに分離した。系が安定した後の塔底の高沸成分は、98重量%以上が1,4-ブタンジオールであり、精留塔(C)の液面が一定になる様に、抜出ライン(8)を通じてその一部を外部に抜き出した。一方、低沸成分は塔

頂よりガスの形態で抜き出し、コンデンサ(G)で凝縮させ、タンク(F)の液面が一定になる様に、抜出ライン(13)より外部に抜き出した。

【0211】

反応槽(A)で生成したオリゴマーの一定量は、ポンプ(B)を使用し、抜出ライン(4)から抜き出し、反応槽(A)内液の平均滞留時間が3.3hrになる様に液面を制御した。抜出ライン4から抜き出したオリゴマーは、第1重縮合反応槽(a)に連続的に供給した。系が安定した後、反応槽(A)の出口で採取したオリゴマーのエステル化率は97.6%であった。

【0212】

第1重縮合反応槽(a)の内温は240℃、圧力2.1kPaとし、滞留時間が120分になる様に液面制御を行った。減圧機(図示せず)に接続されたベントライン(L2)から、水、テトラヒドロフラン、1,4-ブタンジオールを抜き出しながら、初期重縮合反応を行った。抜き出した反応液は第2重縮合反応槽(d)に連続的に供給した。

【0213】

第2重縮合反応槽(d)の内温は238℃、圧力125Paとし、滞留時間が40分になる様に液面制御を行い、減圧機(図示せず)に接続されたベントライン(L4)から、水、テトラヒドロフラン、1,4-ブタンジオールを抜き出しながら、更に重縮合反応を進めた。得られたポリマーは、抜出用ギヤポンプ(e)により抜出ライン(L3)を経由し、ダイスヘッド(g)からストランド状に連続的に抜き出し、回転式カッター(h)でカッティングした。

【0214】

得られたポリマーの固有粘度は0.70dL/g、末端カルボキシル基濃度は8.3μeq/gであった。他の分析値はまとめて表1に示した。異物が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性や耐加水分解性に優れたPBTが得られた。

【0215】**実施例2:**

実施例1において、図5に示す重縮合工程を採用した以外は実施例1と同様に行った。図5に示す重縮合工程のフィルター(f)としては、金属不織布から成る絶対濾過精度20μmのプリーツ型円筒タイプのフィルターを使用した。実施例1より更に異物の低減されたPBTが得られた。分析値はまとめて表1に示した。

【0216】**実施例3:**

実施例1において、ポリマー中のTi含有量が表1の通りとなる様にテトラブチルチタネートの供給量を調節し、第2重縮合反応槽(d)の圧力を150Paにした以外は、実施例1と同様に行った。異物が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性に優れたPBTが得られた。分析値はまとめて表1に示した。

【0217】**実施例4:**

実施例1において、再循環ライン(2)から反応槽(A)に供給する精留塔(C)の塔底成分の割合を5.6kg/hに変更し、第2重縮合反応槽(d)の内温を241℃にした以外は、実施例1と同様に行った。異物が少なく、色調に優れ、透明性が良好で熱安定性に優れたPBTが得られた。分析値はまとめて表1に示した。

【0218】**比較例1:**

実施例1において、図1に示すエステル化工程の触媒供給ライン(3)を原料供給ライン(1)に連結させ、再循環ライン(2)を反応槽(A)の気相部に位置させ、そして、テトラブチルチタネートの1,4-ブタンジオール溶液の供給量を408g/hとし、第2重縮合反応槽(d)の圧力を200Paにした以外は、実施例1と同様に行った。得られたPBTは、末端カルボキシル基が23.5μeq/gと多く、ヘイズ、色調が悪化し、異物も多かった。分析値はまとめて表1に示した。

【0219】**比較例2:**

タービン型攪拌翼を具備した内容積200Lのステンレス製反応容器に、テレフタル酸ジメチル(DMT)

272. 9mol、1, 4-ブタンジオール327. 5mol、テトラブチルチタネート0. 076モル(チタン量として理論収量ポリマー当たり60ppm)を仕込み十分窒素置換させた。続いて、系を昇温し、60分後に温度210℃、窒素下大気圧で、生成するメタノール、1, 4-ブタンジオール、テトラヒドロフランを系外に留出させながら、2時間エステル交換反応させた(反応開始時間は、所定温度、所定圧力に達した時点とした)。

【0220】

ベント管およびダブルヘリカル型攪拌翼を有する内容積200Lのステンレス製反応器に、上記で得られたオリゴマーを移送した後、温度240℃、圧力100Paまで60分かけて到達させ、その状態のまま1. 5時間重縮合反応を行った。反応終了後、ポリマーをストランド状に抜き出し、ペレット状に切断した。得られたポリマーのIVは0. 70dL/g、末端カルボキシル基濃度は22. 0μeq/gと高く、熱安定性にも劣っており、T_cも低かった。分析値はまとめて表1に示した。

【0221】

【表1】



【0222】

実施例5～9並びに比較例3及び14(耐加水分解性PBT組成物):

実施例1、実施例3、比較例1、比較例2の各PBTのペレット100重量部に対し、以下の(1)及び(2)の成分を表2及び表3の組成で配合し、スクリー径30mmのベント付き二軸押出機[(株)日本製鋼所:TEX30C]により、温度260℃、スクリー回転数200rpmの条件で熔融混練してストランド状に押し出してペレット化した。そして、表2及び表3に示す評価を行い、結果を同表に示す。

【0223】

(1)ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(旭電化(株)製、商品名:アデカサイザーEP-17)

(2)ガラス繊維(日本電気硝子社製:銘柄名T-187、直径13 μ m、繊維長3mm)

【0224】

上記のペレットからISO試験片を成形し、耐加水分解性を評価した。また、離型性も評価した。これらの結果を表2及び表3に示す。

【0225】

【表2】

<input type="checkbox"/>

【0226】

【表3】

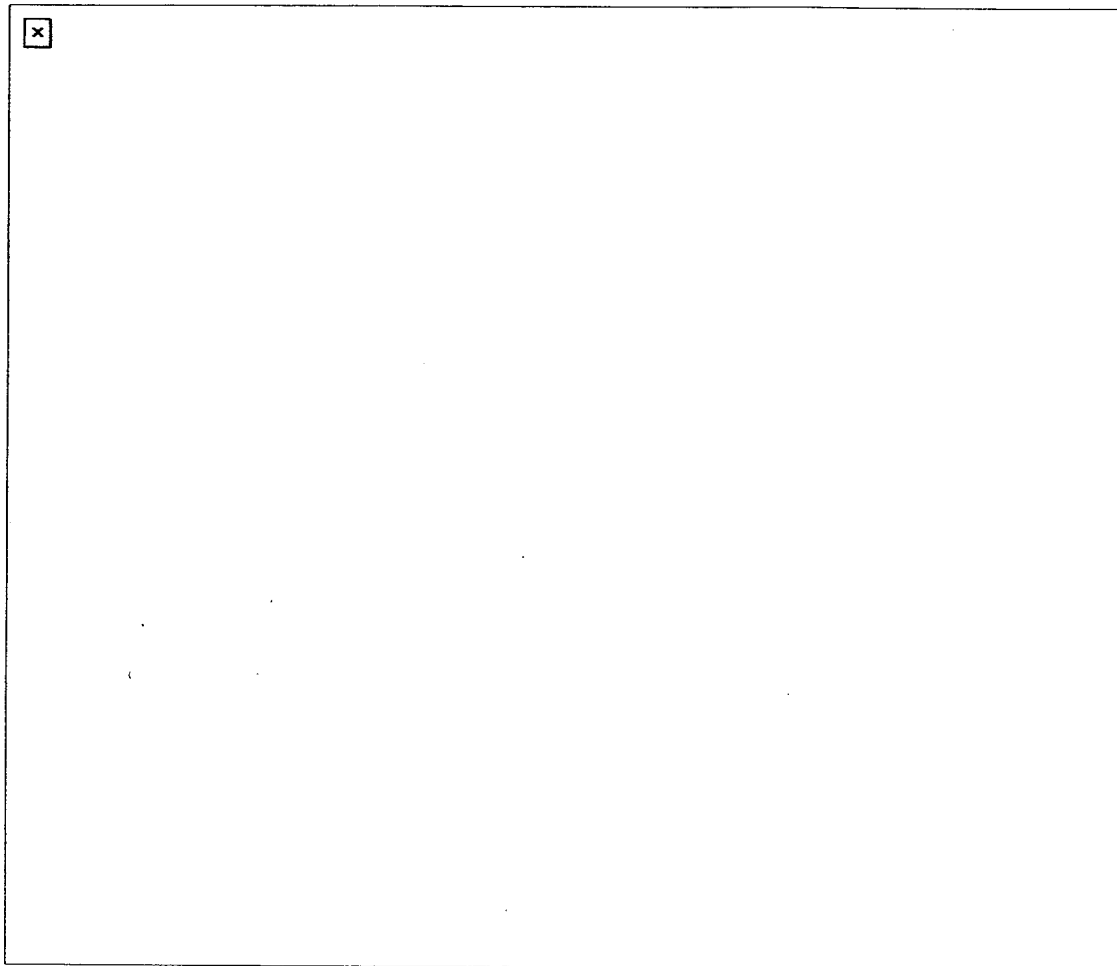
**【0227】**

表2及び表3に示した通り、実施例のPBTに強化系充填材(ガラス繊維)及びエポキシ化合物を配合することにより、ペレットのb値が低く抑えられ、しかも、耐加水分解性に優れた強化系PBT組成物を得ることが出来た。

【0228】

実施例10～14並びに比較例5及び6(耐衝撃性PBT組成物):
実施例1、実施例3、比較例1の各PBTのペレット100重量部に対し、以下の(1)～(3)の成分を表4及び表5の組成で配合し実施例5と同様の方法でペレット化した。

【0229】

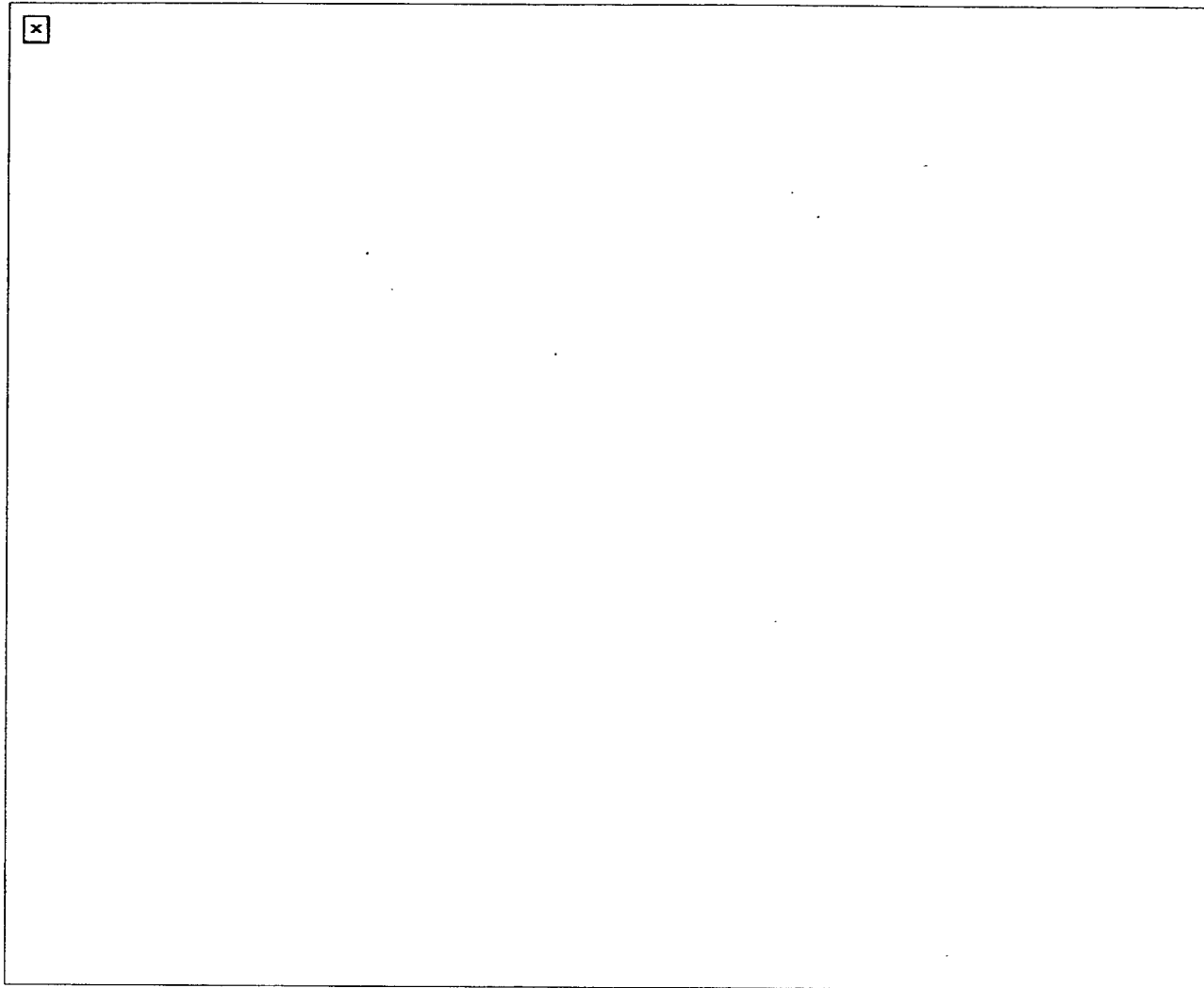
- (1)ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(実施例5で使用したのと同じ)
- (2)アクリルゴム(化学名:アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル共重合体、呉羽化学工業(株)製、商品名:クレハ パラロイド EXL2315)
- (3)ガラス繊維(実施例5で使用したのと同じ)

【0230】

上記のペレットから射出成形機によりISO試験片を作製し、引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、シャルピー衝撃値を測定した。また、耐加水分解性を評価した。結果を表4及び表5に示す。

【0231】

【表4】



【0232】

【表5】

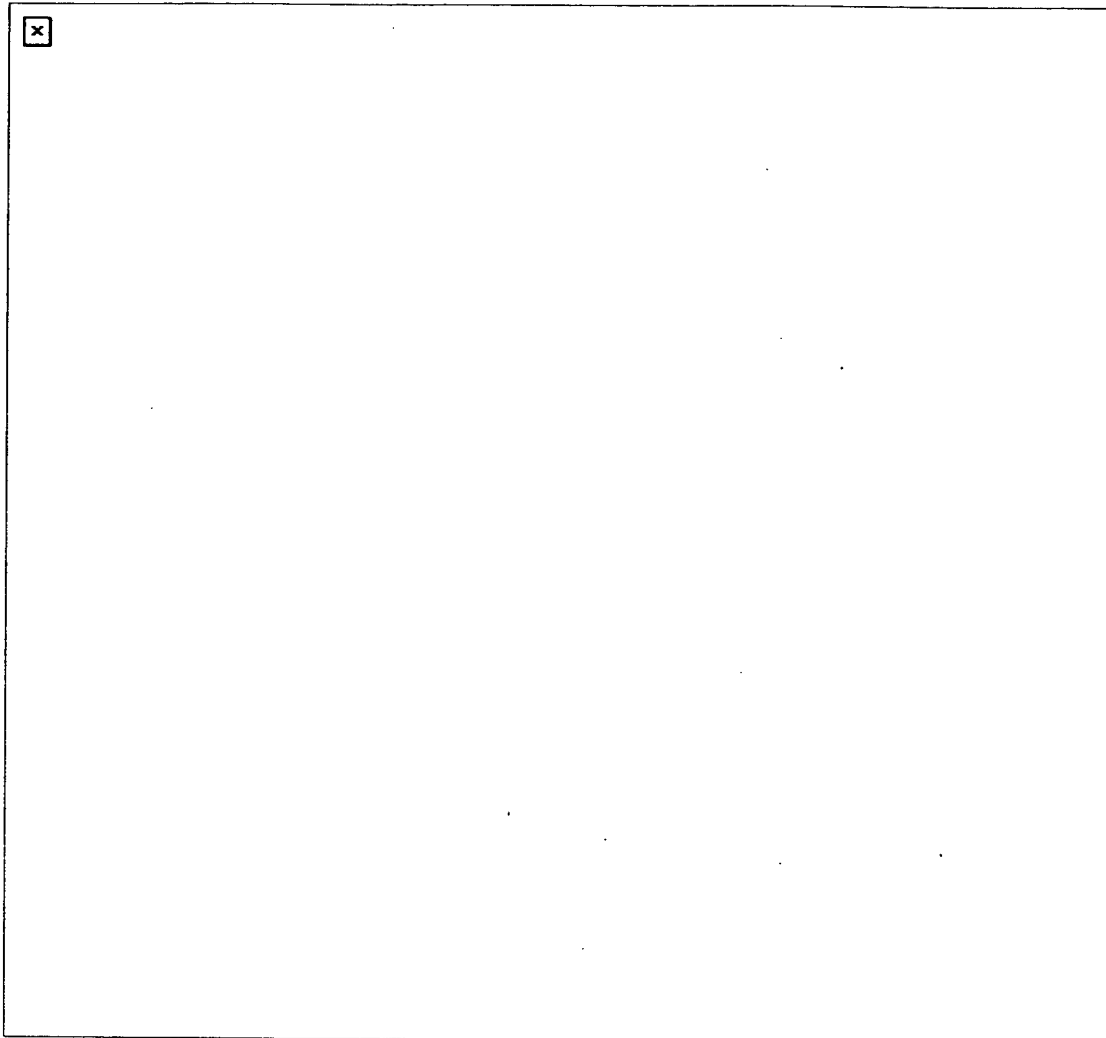
**【0233】**

表4及び表5に示した通り実施例のPBTに、耐衝撃改良剤(アクリルゴム)、強化充填材(ガラス繊維)及びエポキシ化合物を含有させることにより、引張破断伸度、シャルピー強度および耐加水分解性に優れたPBT組成物を得ることが出来た。

【0234】

実施例15～17並びに比較例7及び8(難燃性PBT組成物):

実施例1、比較例1、比較例2の各PBTのペレット100重量部に対し、以下の(1)～(4)の成分を表6の組成で配合し、実施例5と同様の方法でペレット化した。

【0235】

(1)臭素化芳香族化合物:ポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)(プロモケム・ファーイースト社、商品名:PBBPA-FR1025)

(2)三酸化アンチモン(森六社製)

(3)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)(ダイキン工業社製、商品名:ポリフロンFA-500)

(4)ガラス繊維(実施例5で使したのと同じ)

【0236】

上記のペレットからUL-94試験片(1/32インチ厚み)を成形し、UL-94に従い燃焼性の試験を行った。UL-94試験片は、射出成形機(日本製鋼所製:型式J28SA)により、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で成形した。また、上記のペレットからISO引張試験片を成形し、耐加水分解性

を評価した。これらの結果を表6に記載した。

【0237】

【表6】

<div data-bbox="121 241 154 283">x</div>
--

【0238】

表6に示した通り、実施例のPBTに、臭素化芳香族化合物系難燃剤(PBBPA)、アンチモン化合物(三酸化アンチモン)、滴下防止剤(PTFE)、強化充填材(ガラス繊維)を配合することにより、難燃性と耐加水分解性に優れたPBT組成物を得ることが出来た。

【0239】

実施例18～21並びに比較例9及び10(非ハロゲン難燃PBT組成物)：

実施例1、比較例1、比較例2の各PBT100重量部に、以下の(1)～(7)の成分を表7及び表8の組成で配合し、実施例5と同様の方法でペレット化した。

【0240】

(1)ポリフェニレンエーテル(PPE)(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名：ユピエース(登録商標)、固有粘度0.36)

(2)ポリカーボネート樹脂(PC)(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名「ノバレックス」(登録商標)、グレード7022PJ、粘度平均分子量：約21000)

(3)下式(8)で示されるリン酸エステル

(4)シアヌル酸メラミン(三菱化学(株)製)

(5)ガラス繊維(実施例5で使したのと同じ)

(6)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)(ダイキン工業社製、商品名：ポリフロンFA-500)

(7)硼酸亜鉛(ボラックス・ジャパン(株)製、商品名：Firebrake ZB)

【0241】

【化9】

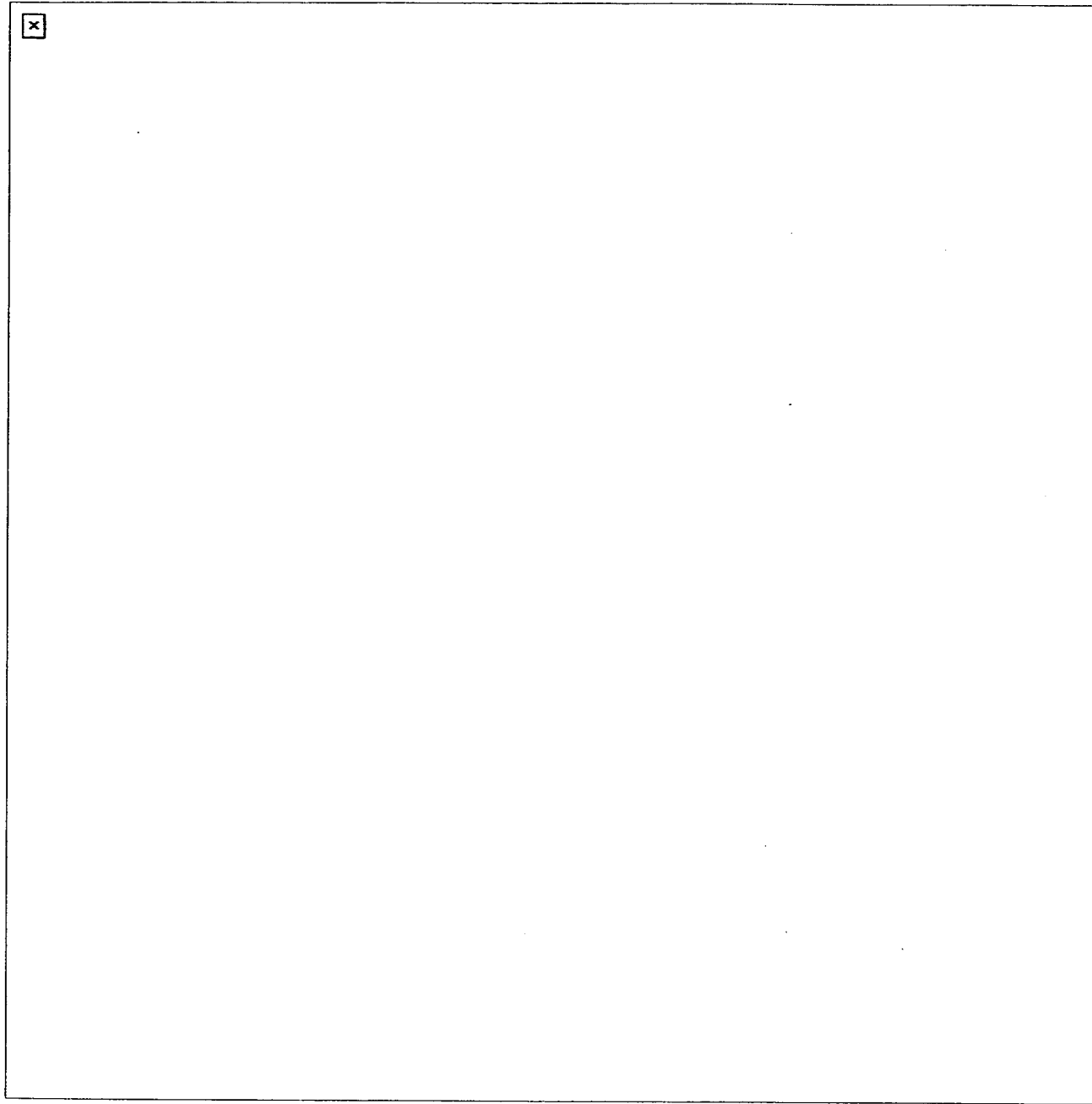
☐

【0242】

上記のペレットからUL-94試験片(1/32インチ厚み)を成形し、UL-94に従い燃焼性の試験を行った。UL-94試験片は、射出成形機(日本製鋼所製:型式J28SA)により、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で成形した。また、上記のペレットからISO引張試験片を成形し、耐加水分解性を評価した。これらの結果を表7及び表8に示す。

【0243】

【表7】



【0244】
【表8】

**【0245】**

表7及び表8に示した通り、実施例のPBTとポリフェニレンエーテル樹脂に、相溶化剤(ポリカーボネート)、リン酸エステル、シアヌル酸メラミン、強化充填材(ガラス繊維)、滴下防止剤(PTFE)、硼酸金属塩を配合することにより、難燃性と耐加水分解性に優れたPBT組成物を得ることが出来た。

【図面の簡単な説明】**【0246】**

【図1】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の一例の説明図

【図2】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図

【図3】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図

【図4】本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図

【図5】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

【図6】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

【図7】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

【符号の説明】

【0247】

1:原料供給ライン

2:再循環ライン

3:触媒供給ライン

4:拔出ライン

5:留出ライン

6:拔出ライン

7:循環ライン

8:拔出ライン

9:ガス拔出ライン

10:凝縮液ライン

11:拔出ライン

12:循環ライン

13:拔出ライン

14:ベントライン

15:回収ライン

16:バイパスライン

A:反応槽

B:拔出ポンプ

C:精留塔

D、E:ポンプ

F:タンク

G:コンデンサ

H:リボイラ

L1:拔出ライン

L3、L5:拔出ライン

L2、L4、L6:ベントライン

a:第1重縮合反応槽

d:第2重縮合反応槽

k:第3重縮合反応槽

c、e、m:拔出用ギヤポンプ

f:フィルター

g:ダイスヘッド

h:回転式カッター

図の説明

【図面の簡単な説明】

【0246】

【図1】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の一例の説明図

【図2】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図

【図3】本発明で採用するエステル化反応工程またはエステル交換反応工程の他の一例の説明図

【図4】本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図

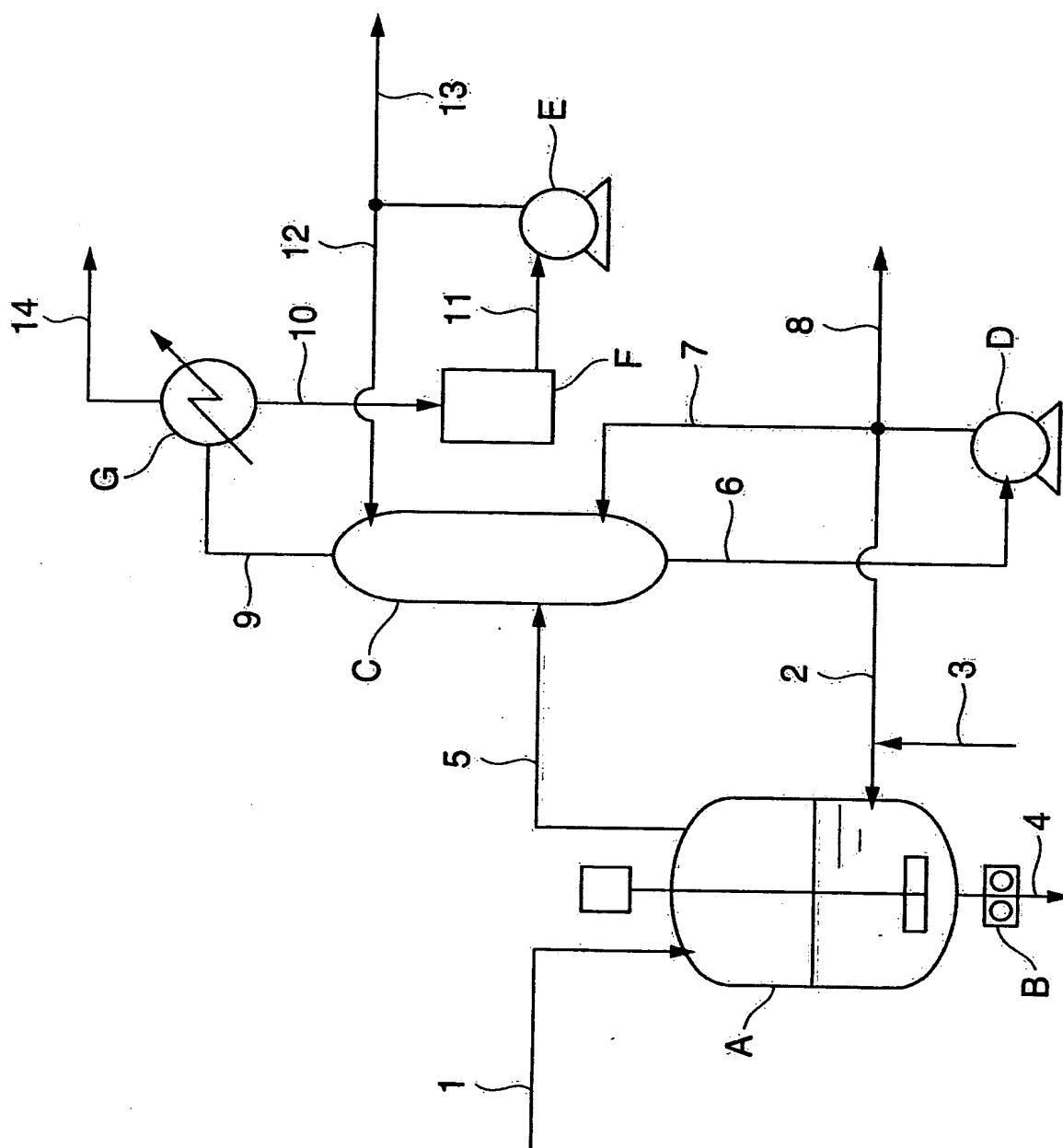
【図5】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

【図6】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

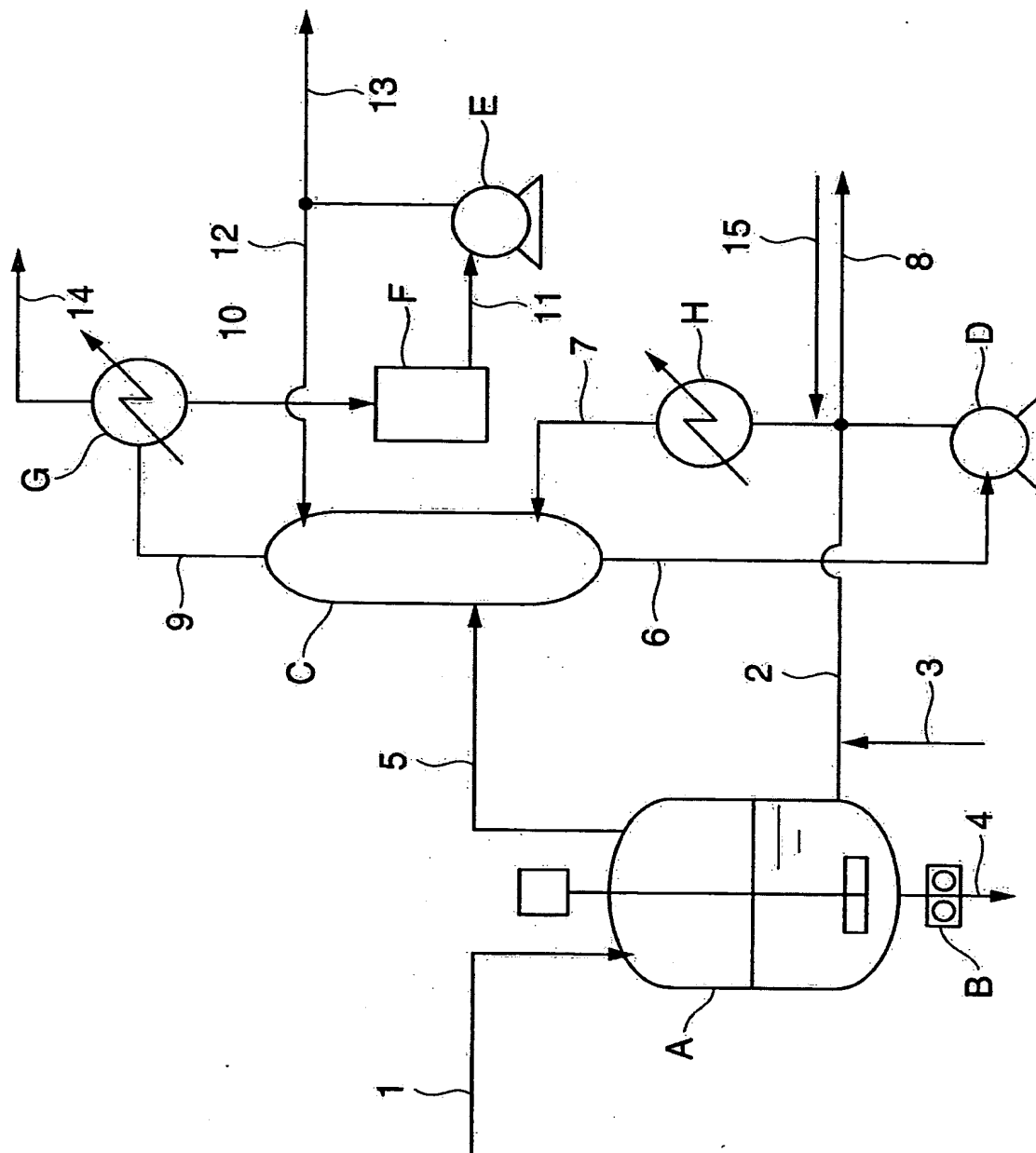
【図7】本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

図面

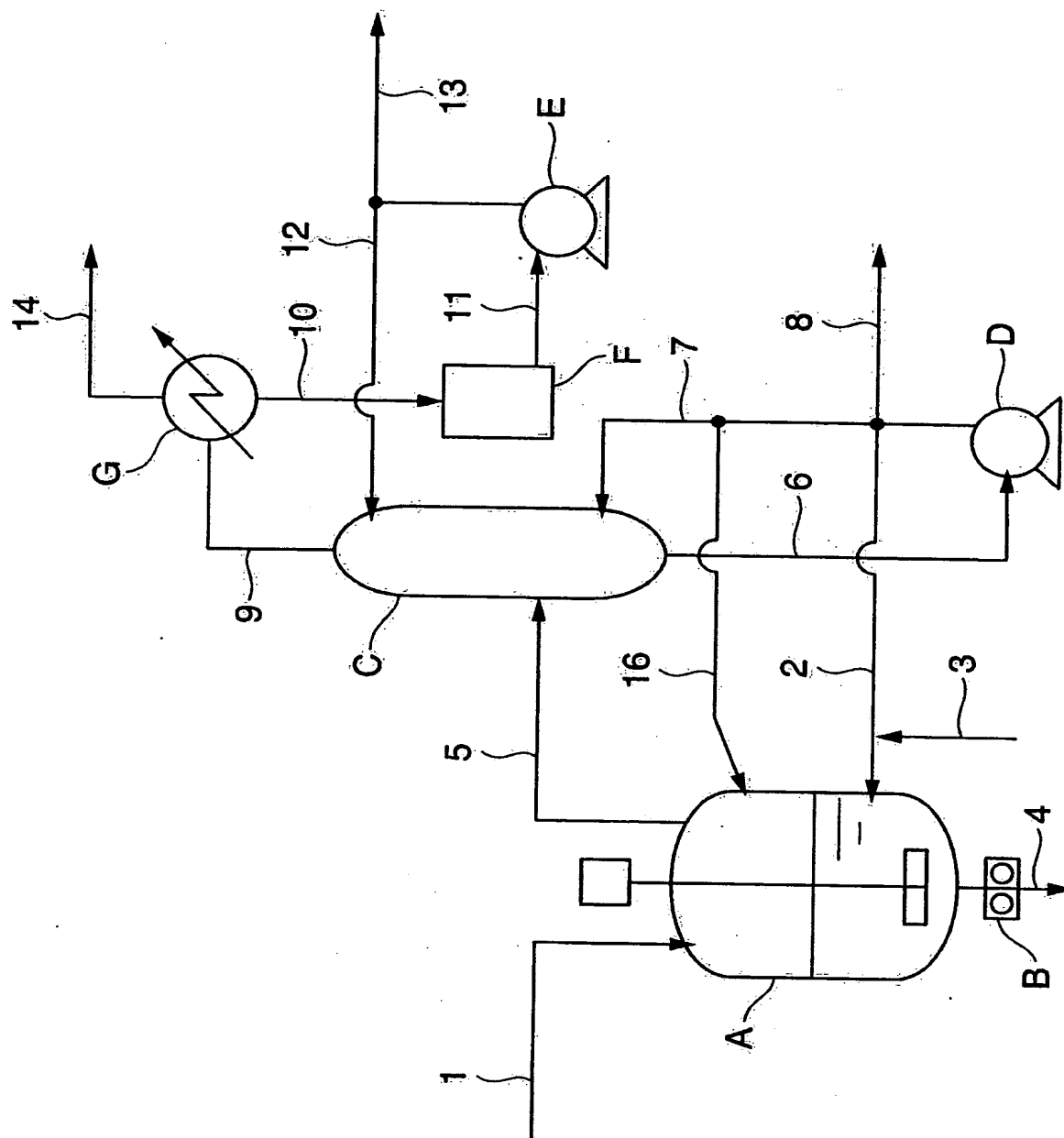
【図1】



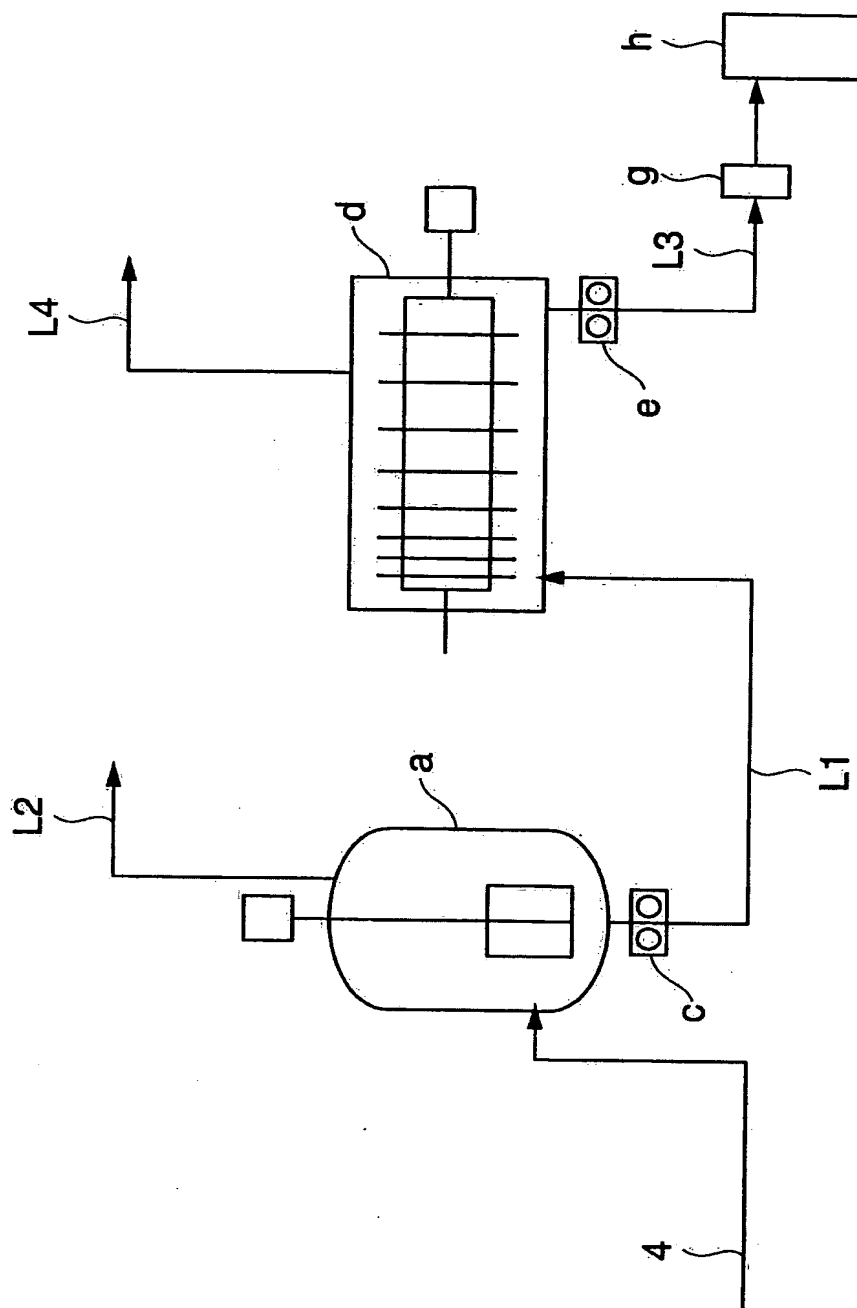
【図2】



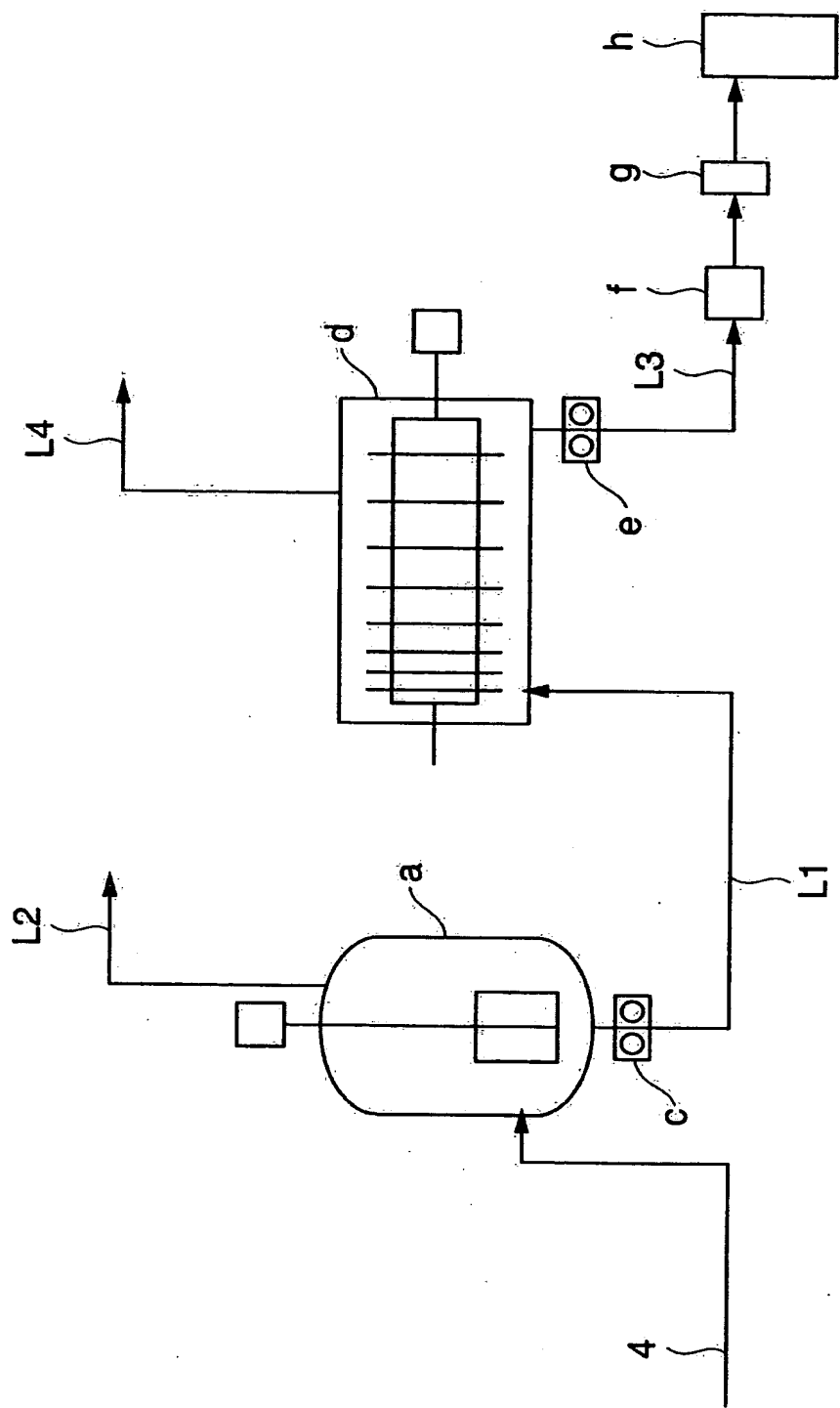
【図3】



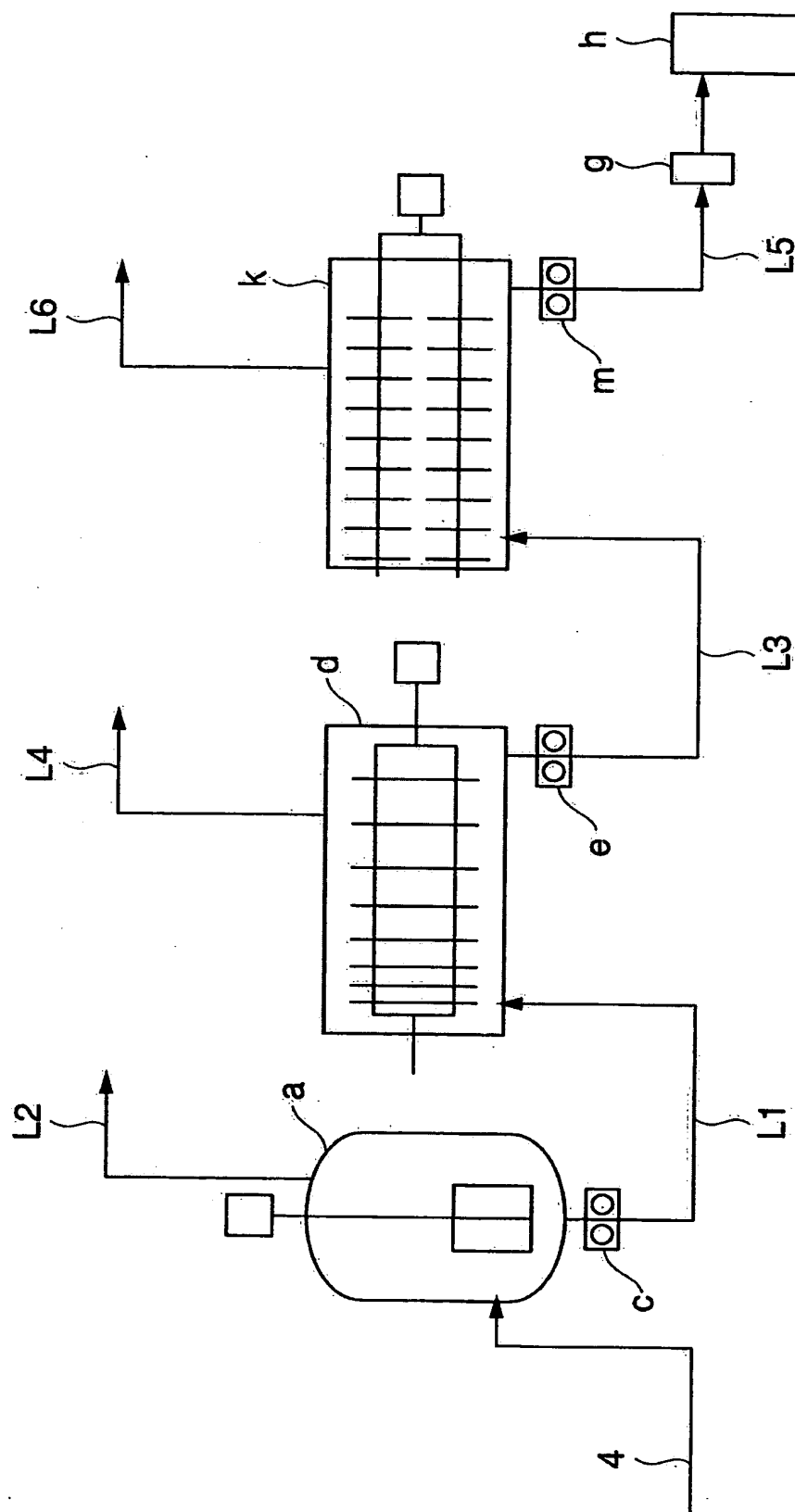
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

